

جزوه نانوشیمی

(خلاصه کتاب نانوشیمی جی. بی. سرگیف)

تهیه و تنظیم: وحیده سلطانی

دانشگاه پیام نور گناباد

تیرماه ۱۳۹۳

مقدمه ای در مورد نانو تکنولوژی

نانو نه یک جسم است نه یک ماده بلکه فقط یک مقیاس است که اندازه آن $10^{-9}m$ می باشد. در مقیاس نانو؛ ذرات دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متفاوتی می باشد که با داشتن چنین ویژگی های منحصر به فردی می توانند موجب دستاوردهای نوینی در علوم پزشکی و مهندسی می شوند. بصورت خلاصه نانو تکنولوژی به معنی "انجام مهندسی در ابعاد اتمی - مولکولی و ساخت مواد با خواص کاملاً متفاوت در ابعاد نانو" می باشد. اولین جرعه فناوری نانو در سال 1959 زده شد که ریچارد فاینمن (Richard Feynman) طی یک سخنرانی با این عنوان "آن پایین فضاهای زیادی وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. واژه فناوری نانو برای اولین بار توسط دانشمند ژاپنی نوریو تاینگوچی استفاده شد. پروفیسور جفری اوزین (Geoffry Ozin) به دلیل انجام مطالعات فراوان در این حیطه به عنوان پدر فناوری نانو شناخته می شود.

فناوری نانو را نمی توان به عنوان یک رشته جدید معرفی کرد بلکه دانشی بین رشته ای است که تمامی علوم مهندسی و پزشکی را در بر می گیرد و کاربرهای بیشماری در بهداشت، نساجی و کشاورزی داشته و در صنایعی نظیر رنگ، خودروسازی، کامپیوتر، شیمی و تصفیه آب در حال پیشرفت است. بهره گیری از خواص ماده در مقیاس نانو می تواند به صرفه جویی در مصرف انرژی، صرفه جویی در زمان، تأمین محصول بیشتر با هزینه کمتر و افزایش کیفیت محصول اشاره کرد.

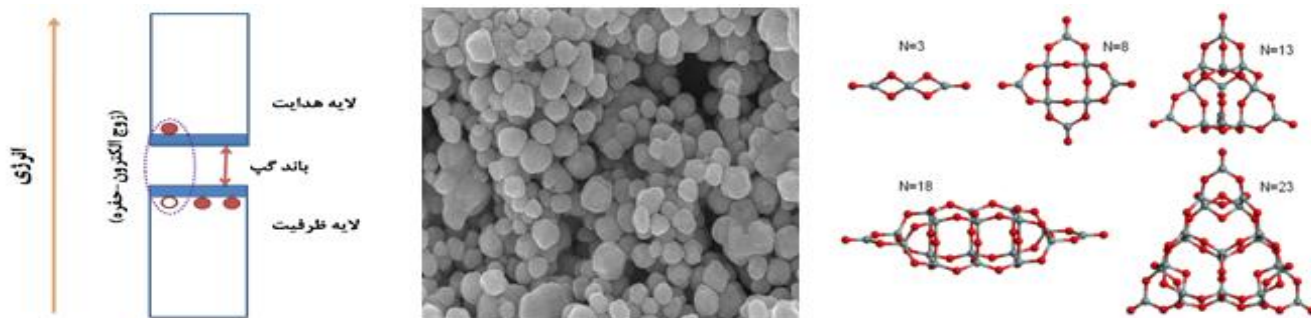
فصل ۱

بیان مسأله و برخی تعاریف

نانوشیمی را می توان به صورت زمینه ای تعریف کرد که سنتز، خواص و واکنش پذیری نانوذرات و توده های تشکیل شده از آنها را مطالعه

می کند. اهدافی که در نانوشیمی دنبال می شوند، شامل موارد زیر می باشد:

- * شناخت خواص شیمیایی و واکنش پذیری نانوذرات و توده های تشکیل شده از تعداد کمی اتم (Aggregation)
- * سنتز، اصلاح و پایداری نانوذرات مجزا و سپس سازماندهی جهت دار آنها برای ایجاد نانو ساختارهای پیچیده است. همچنین تغییر خواص نانو ساختارهای سنتز شده از طریق کنترل اندازه و اشکال نانوذرات نیز مورد توجه می باشد.
- از آنجاییکه نانوذرات تشکیل شده می توانند به صورت خودبخود تجمع کنند، چندین مفهوم در نانوشیمی مطرح است.
- * خوشه (Cluster): بیشتر برای ذراتی به کار می رود که شامل تعداد کمی اتم باشند.
- * واژه نانوذره: برای تجمع های بزرگتر و معمولاً در توصیف خواص فلزات و کربن به کار می رود.



* نقطه کوانتمی: برای بلورهای فلزات نیمه رسانا در ابعاد نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد. این نانوساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل شده اند. در مواد نیمه رسانا الکترون‌های لایه ظرفیت با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. به زوج الکترون - حفره که به این ترتیب ایجاد می‌شود اکسایتون (Exciton) گفته می‌شود. این زوج از طریق نیروی الکتروستاتیک در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. به تفاوت انرژی بین لایه هدایت و لایه ظرفیت باند گپ (Band Gap) گفته می‌شود. در صورتیکه مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون در ناحیه مرئی قرار داشته باشد نقاط کوانتمی با رنگ های مختلف در محلول مشاهده می‌شود. بیشترین کاربرد آن در سلول‌های خورشیدی، صفحات نمایش و عکس برداری پزشکی می‌باشد.

نانوذرات را به روش های گوناگون می‌توان دسته بندی کرد.

بر اساس تعریفی از کریبیگ می‌توان نانوذرات را اینگونه دسته بندی نمود:

ناحیه I	ناحیه II	ناحیه III	ناحیه IV
$N \leq 10$	$100 \leq N \leq 1000$	$1000 \leq N \leq 10000$	$100000 < N$
خوشه های مولکولی	خوشه های حالت جامد	ریز بلورها	ذرات حجیم

بر اساس تعریفی از کلابوند نیز می‌توان نانوذرات را اینگونه دسته بندی نمود:

تعداد اتم	$N=10$	$N=100$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	توده
قطر (nm)	1	3	5	7	10	$100 <$

این دسته بندی ها بر اساس قطر یک ذره (بر حسب نانومتر) و تعداد اتم های موجود در آن پیشنهاد شده است.

در مورد نانوذرات با اشکال گوناگون مواجه هستیم، مثلاً "نانوساختارها را می‌توان مجموعه ای از نانوذرات مجزا با اندازه های مشخص تعریف کرد که با پیوندهای عاملی به هم متصل می‌شوند و معمولاً "اندازه ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. و یا نانوکامپوزیت‌ها از نانوذرات بهم فشرده تشکیل شده اند که در آن برهم کنش بین ذرات قوی تر شده، به گونه ای که خواصی متفاوت با ذرات مجزا دارند. نانوذرات فلزی با اندازه ای کمتر از ۱۰ نانومتر سامانه‌هایی با انرژی زیاد و فعالیت شیمیایی بالا می‌باشند که طی یک فرایند خودبخودی یا با هم پیوند تشکیل می‌دهند و توده های تشکیل شده از نانوذرات را تولید می‌کنند، و یا با انجام واکنش شیمیایی با دیگر ترکیبات شیمیایی موادی با خواص جدید پدید می‌آورند.

تشکیل نانوذرات شامل دو فرایند است: شکل گیری هسته های فلزی در اندازه های مختلف و سپس برهم کنش بین این ذرات که مجموعه هایی به عنوان نانوساختار را پدید می‌آورند.

در واقع همه روش های سنتز نانوذرات در حالت های نیمه پایدار غیرتعادلی انجام می‌شوند که از یک سو کاربرد آن‌ها را در نانوفناوری سخت و پیچیده می‌کند زیرا پایداری سیستم نسبت به نوسانات حرارتی، اکسایش - کاهش شیمیایی و تغییرات محیطی مانند رطوبت بسیار مهم است، از سوی دیگر سامانه‌های غیرتعادلی اجازه انجام واکنش های غیرعادی را ممکن می‌سازند. بدست آوردن رابطه بین اندازه و واکنش پذیری یک ذره از مشکلات نانوشیمی است.

در مورد نانوذرات دو نوع اثر اندازه تشخیص داده می‌شود:

* اثر اندازه داخلی که به تغییرات ویژه در خواص شیمیایی، حجمی و سطحی ذره مربوط می‌شود. اثر اندازه داخلی می‌تواند ناشی از تغییر ساختار ذره و افزایش استقرار الکترونی القا شده توسط سطح باشد.

* اثر اندازه خارجی که پاسخی وابسته به عوامل خارجی است.

وابستگی فعالیت شیمیایی به اندازه ذرات به این واقعیت توصیف می‌شود که خواص اتم های مجزا همانند خواص خوشه ها و نانوذرات

تشکیل شده از اتم ها با خواص ذرات بزرگ کاملاً متفاوت است. در نانوذرات تعداد قابل توجهی از اتم ها به سطح تعلق دارند به گونه ای که با کاهش اندازه ذره، سهم اتم های سطحی افزایش می یابد که این پدیده موجب تغییراتی مانند جابه جاشدن نقطه ذوب و افزایش حلالیت در نانوذرات می شود. مطالعات تجربی گواه این است که اندازه ذره در کنار دیگر متغیرهای ترمودینامیکی، حالت و واکنش پذیری سامانه را کنترل می کند.

نانوذرات به علت فعالیت بالایشان در محیط با هم واکنش می دهند، بنابراین برای ایجاد نانوذرات مجزا از حلال استفاده می شود تا این برهم کنش ها به صفر برسد و از توده ای شدن نامطلوب ذرات (Agglomeration) جلوگیری شود. در مورد نانوذرات در فاز مایع یا روی سطوح جامد وضعیت متفاوتی دیده می شود:

* در فاز مایع تشکیل هسته های فلزی با برهم کنش با محیط همراه است که میزان این برهم کنش به دما، نسبت واکنشگرها، خواص فیزیکی - شیمیایی اتم ها و خواص پایدارکننده (Stabilizer) بستگی دارد.

* در مورد ذرات قرار گرفته بر روی سطوح، بسته به خواص سطح مانند صافی و زبری و وجود جاذب ها روی سطح فرایند رسوب گذاری به صورت متفاوتی انجام می شود.

در مورد عناصر جدول تناوبی می توان گفت زمانی که فلز دارای الکترون منفرد باشد، بیشترین فعالیت مشاهده می شود و کمترین فعالیت مربوط به ذراتی است که لایه الکترونی آن ها پر باشد. در نانوشیمی وقتی بخواهیم اثر اندازه بر خواص ذره را مطالعه کنیم، ماهیت لیگاند پایدارکننده و سطحی که ذرات بر روی آن قرار می گیرند مهمترین عوامل می باشند.

فصل ۲

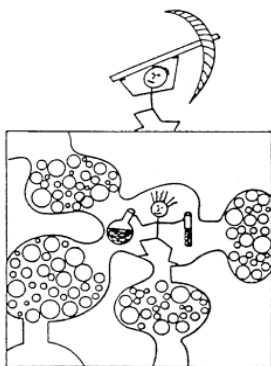
سنتز و پایداری نانوذرات

اتم های فلزات فعالیت شیمیایی بالایی از خود نشان می دهند که در دیمرها، تریمرها، خوشه ها و نانوذرات حاوی تعداد زیادی اتم نیز حفظ می شود. مطالعه و سنتز نانوذرات در صورت استفاده از پایدارکننده های مناسب امکان پذیر است. مهمترین نقش پایدارکننده جلوگیری از رسوب نانوذرات و ایجاد سیستم های پایدار است. روش های سنتز نانوذرات به دو گروه بزرگ تقسیم می شوند:

گروه نخست: شامل روش هایی است که امکان تهیه و مطالعه نانوذرات را فراهم می کند. این روش ها شامل تراکم در دمای پایین، نسخه هایی از کاهش شیمیایی، فتوشیمیایی و تابشی و تبخیر القا شده توسط لیزر می باشد.

گروه دوم: شامل روش هایی است که اجازه تهیه نانو مواد و نانوکامپوزیت ها را می دهد. این روش ها شامل پراکندگی مکانیکی - شیمیایی، تراکم از فاز گازی، سنتز پلاسمایی - شیمیایی می باشند. تقسیم بندی بالا ویژگی دیگری را نیز منعکس می کند که به شرح زیر است:

روش کاهش ابعاد از بالا به پایین (Top-Down) و افزایش ابعاد از پایین به بالا (Down-Top) می باشد که برای سنتز نانوذرات به کار برده می شود. روش بالا به پایین با تراشیدن ساختارهای بزرگ به ساختارهای نانو می رسیم که یک روش فیزیکی می باشد، در حالی که روش پایین به بالا یک روش شیمیایی است و مستلزم دستکاری اتم ها و مولکول های منفرد است که منجر به سنتز نانو ساختارها می شود. معمولاً در پراکندگی مواد فشرده به ذرات نانومتری ساختار اصلی ذرات حفظ می شود. در نانو ساختارهایی که به وسیله تجمع اتم ها تشکیل می شوند موقعیت



مقایسه دو روش سنتز نانوذرات، نانوشیمی و نانوفیزیک

اتم ها ممکن است متفاوت باشند.

روش های سنتز نانوذرات

_ روش کاهش شیمیایی

روش کاهش شیمیایی به صورت وسیع در فاز مایع به کار می‌رود. معمولاً از ترکیبات فلزی به صورت نمک استفاده می‌شود. در این روش به منظور دستیابی به یک ساختار جامد فلزی از یک ماده به عنوان کاهنده (Reducing Agent) استفاده می‌شود. آلومینیم هیدرید (AlH_3)، بور هیدریدها، هیپوفسفیت ها، هیدرازین (N_2H_4)، فرمالدئید و نمک های اسید اگزالیک ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) و تارتاریک اسید از جمله عوامل کاهنده می‌باشند. رایج ترین کاهنده تتراهیدروبورات فلزی (MBH_4) می‌باشند استفاده از کاهنده منجر به تولید ذرات اضافی در محیط و ایجاد ناخالصی می‌شود. رفتار یک ذره فلزی در محلول با اختلاف پتانسیل $\Delta E = E - E_{\text{redox}}$ تعیین می‌شود.

E پتانسیل اکسایش - کاهش تعادلی ذره و E_{redox} پتانسیل محلول است.

مثال: سنتز نانوذرات طلا با استفاده از این روش انجام شده است. اگر سه محلول A و B و C داشته باشیم، با حرارت دادن در دمای 70°C به مدت یک ساعت نانوذرات طلا با قطر 2-5 نانومتر سنتز می‌شود.

A: کلرواوریک اسید (HAuCl_4) در آب

B: کربنات سدیم در آب

C: هیپوفسفیت در دی اتیل اتر

انتخاب کاهنده هایی ارجحیت دارد که بصورت همزمان بتوانند نقش یک پایدارکننده را نیز انجام دهند. بسیاری از فعال کنند های سطحی (Surfactant) حاوی S و N، نمک های نیترات و پلی مرهای حاوی گروه های عاملی از این دسته می‌باشند. برهم کنش های شیمیایی در سیستم کاهنده - یون فلزی را می‌توان شامل انتقال الکترون از کاهنده به یون فلزی از طریق تشکیل یک حد واسط ربط داد.

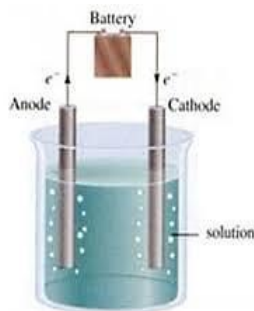
مثال دیگر: سنتز نانوذرات کرومی نقره با اندازه 3.3 تا 4.8 نانومتر از طریق کاهش نیترات نقره توسط بور هیدرید در تترآ آمونیوم دی سولفید در حضور یک پایدارکننده از این روش است. پایداری نانوذرات نقره به pH محیط وابسته است، بطوریکه افزایش یا کاهش pH موجب تجمع نامطلوب و رسوب نانوذرات می‌شود. در این روش از طریق کنترل هم زدن، تغییر دما و pH می‌توان اندازه ذرات را کنترل کرد. از معایب این روش می‌توان به طولانی بودن زمان واکنش اشاره کرد.

از سلول الکتروشیمیایی نیز می‌توان برای سنتز نانوذرات استفاده نمود.

در این روش جنس آند از ماده ای است که تمایل داریم نانوذرات آنرا سنتز کنیم و جنس کاتد معمولاً از گرافیت، پلاتین و آلومینیم می‌باشد. در این روش دما، جنس کاتد، دانسیته جریان، زمان انجام واکنش بر ساختار و اندازه نانوذرات مؤثر است.

مثال: از نمونه های سنتز شده در این روش می‌توان به سنتز نانوذرات نقره به اندازه 2 تا 7 نانومتر با

انحلال الکتروشیمیایی نقره در محلول غیرپروتونی تترآ بوتیل آمونیم اشاره کرد.



سلول الکتروشیمیایی

حلال های آلی که بتوانند نقش پایدار کننده را ایفا می‌کنند برای سنتز نانوذرات اهمیت بیشتری دارند. حلال های آلی مانند اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+\text{H}^-$) و اتیل استات ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{H}^+$)، با داشتن گروه های قطبی به سطح نانوبلورهای در حال رشد متصل شده و با گونه های درون محلول تشکیل کمپلکس می‌دهند. این فرایندها به دما، انرژی سطحی یک نانوبلور، غلظت، اندازه ذرات آزاد در محلول و نسبت سطح به حجم یک ذره بستگی دارد. فرایند پایدارسازی با تهیه نانوذرات توأم است. برای جلوگیری از تجمع نامطلوب نباید اجازه دهیم ذرات فعال با یکدیگر در تماس باشند.

بر این اساس دو رویکرد وجود دارد:

الف) استفاده از ترکیبات شیمیایی مانند سورفاکتنت‌ها، پلیمرها و برخی ترکیبات آلی که در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می‌شوند. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده (Capping Agent) نیز شناخته می‌شوند.

ب) ایجاد دافعه الکتروستاتیک میان نانوذرات برای پایدارسازی نانوذرات به کار می‌رود. در بسیاری از موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی یون‌هایی نظیر هیدروکسیل (OH^-) و پروتون (H^+) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار شده و همدیگر را دفع می‌کنند.

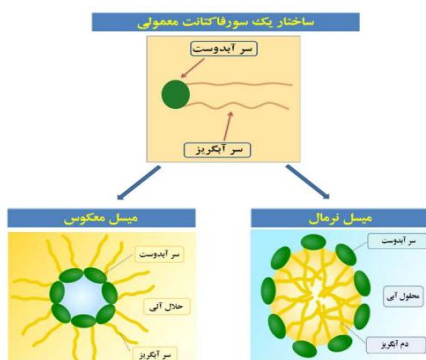
واکنش در مایسل‌ها، امولسیون و درخت سان‌ها

برای سنتز نانوذرات می‌توان از مایسل‌ها، امولسیون و درخت سان‌ها به عنوان محیط واکنش استفاده کرد.

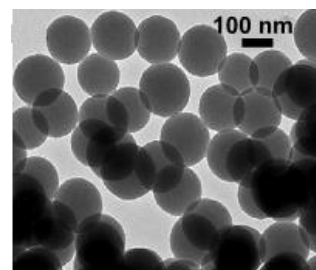
امولسیون: به ترکیب دو مایع مخلوط نشدنی امولسیون می‌گویند مانند پراکنده شدن ذرات ریز روغن در آب

مایسل: تراکم مولکول‌های سورفاکتنت انتشار یافته در یک مایع است که به صورت "مایسل نرمال" یا "مایسل معکوس" تجمع پیدا می‌کنند.

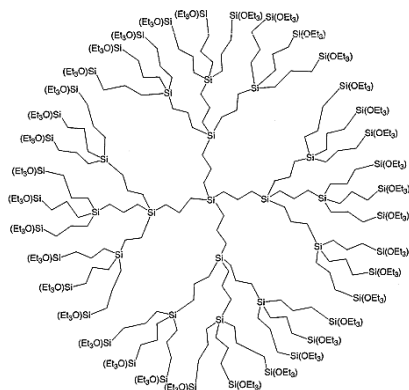
در سال‌های اخیر توجه زیادی به نانوذرات تک پاشیده (Monodisperse) شده اندازه و شکل یکسانی دارند و محدوده تغییر اندازه کمتر از 5 درصد است. نمونه ای از ذرات تک پاشیده نانوسیم‌های تک پیرول با قطر 10 نانومتر می‌باشد که اساس تهیه آن استفاده از غشاهای آلومینا با تخلخل نانومتری می‌باشد.



نمایی شماتیک از مایسل‌های سورفاکتنت‌ها



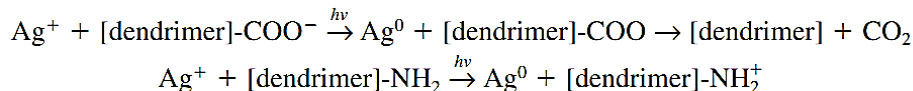
تصویر TEM نانوذرات تک پاشیده CoT(4-Py)P:Pt



درخت سان‌ها (Dendrimer): ابرمولکول‌های شاخه‌داری می‌باشند که از یک هسته مرکزی، واحدهای تکراری واسطه و گروه‌های عاملی انتهایی تشکیل شده‌اند. درخت سان‌ها نوع جدیدی از ابرمولکول‌ها هستند که جرم مولکولی زیاد، گرانیوی اندک، شکل سه بعدی و ساختار فضایی را با هم دارند. گروه‌های انتهایی درخت سان‌ها را با عامل هیدروکسی، کربوکسی، هیدروکربوکسی می‌توان جایگزین کرد. معمولاً برای پایدار نمودن نانوذرات فلزی از درخت سان‌های پلی آمید و آمین‌ها و مشتقات آن استفاده می‌شود که معروف‌ترین درخت سان‌ها می‌باشند. با تغییر ماهیت درخت سان‌ها می‌توان اندازه ذرات را کنترل کرد.

نمونه ای از یک درخت سان

مثال: کاهش فتوشیمیایی یون در حضور درخت سان‌هایی با گروه آمینو یا کربوکسی ذراتی با قطر 7 nm ایجاد می‌کند. مکانیسم احتمالی به صورت زیر است:



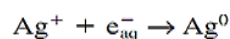
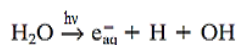
مثال دیگر: کاربرد پلی آمیدو و آمین‌ها در سنتز نانوذرات طلا با قطر 1 تا 3 nm می‌باشد.

همچنین از ساختارهای متخلخل مانند زئولیت (Zeolite) می‌توان برای سنتز نانوذرات استفاده کرد. زئولیت یک نوع ماده معدنی است که عمدتاً از آلومینا سیلیکات تشکیل شده و به عنوان جاذب کاربرد دارد. دو روش اصلی برای ساخت نانوذرات در حفره‌های زئولیتی عبارتند از: الف) جذب سطحی مستقیم بخارهای فلزی در حفره‌های کاملاً "خشک زئولیت" ب) انجام واکنش شیمیایی پیش ماده در درون حفره‌ها

_ روش کاهش شیمیایی - تابشی و فتوشیمیایی

همانطور که گفته شد، یکی از روش‌های سنتز نانوذرات روش کاهش شیمیایی می‌باشد، در این روش با استفاده از کاهنده‌ها و در حضور یک عامل پایدارکننده نانوذرات تهیه می‌شود. از روش‌های کاهش شیمیایی - تابشی (پرتوکافت) و فتوشیمیایی (نورکافت) برای سنتز نانوذرات می‌توان بهره گرفت که از لحاظ انرژی با هم متفاوت می‌باشد. انرژی نورکافت کمتر از 60 eV و برای پرتوکافت 103 تا 104 eV می‌باشد. مزیت این روش‌ها عدم استفاده از کاهنده‌ها می‌باشد که منجر به سنتز نانوذرات خالص می‌شود.

همپوشانی زمان فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، توزیع غیرتعدالی انرژی ذرات، در دسترس بودن و تکرارپذیری بالا از جمله ویژگی‌های سنتزهای پرتوکافت می‌باشد. در این روش ابتدا اتم‌ها و خوشه‌های کوچک فلزی تشکیل شده و سپس به نانوذرات تبدیل می‌شوند. در روش کاهش فتوشیمیایی برای سنتز نانوذرات می‌توان استفاده کرد. در اثر تابش نور به محلول نمک‌های مربوطه در حلال‌های آلی مانند الکل و آب یک الکترون تولید می‌شود که با یون‌های فلزی واکنش داده و آن‌را به حالت فلزی کاهش می‌دهد.



مثال: سنتز نانوذرات نقره در حلال آب

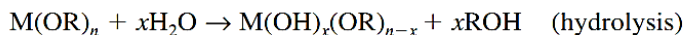
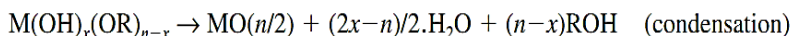
طی مراحل آغازین نورکافت در طیف جذبی UV نورهایی مشاهده می‌شود، بطوریکه خوشه‌های Ag_4^+ در 277 nm و نانوذرات 2-3 nm در 430 nm جذب دارند. با افزایش زمان نورکافت، بیشینه نوار جذب می‌تواند به طول موج‌های کوتاه یا بلند جابجا شود. جابجایی به طول موج کوتاه، منجر به کاهش میانگین اندازه ذرات نقره و جابجایی به طول موج بلند نشاندهنده حضور فرایندهای تجمع است. فرایند تجمع به پدید آمدن ذراتی با بارهای مخالف در اثر نور مرتبط می‌شود، بطوریکه ذرات به هم نزدیک شده و توده‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند. سرعت تجمع به ماهیت حلال و طول موج نور بستگی دارد.

از روش پرتوکافت را برای سنتز نانوذرات با ساختار هسته - لایه می‌توان استفاده کرد. این نانوذرات دارای ویژگی‌هایی می‌باشند که در ترکیب فلزات فشرده مشاهده نمی‌شود.

مثال: در سنتز نانوذرات دو فلزی طلا و پالادیم (Au-Pd)، با استفاده از روش سونوشیمیایی، هسته طلا با پوسته‌هایی از پالادیم پوشیده می‌شود و با تغییر غلظت Au^+ و Pd^+ می‌توان اندازه هسته و پوسته را کنترل کرد.

سونوشیمی چیست؟ فرایندی است که طی آن با استفاده از امواج صوت میلیون‌ها در محیط حلال ایجاد می‌کنیم و به کمک آن واکنش‌ها سریعتر انجام می‌شود.

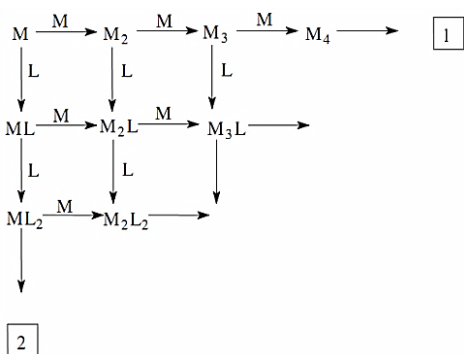
روش سل - ژل (Sol-Gel) برای سنتز نانوذرات بخصوص نانوذرات سولفیدی و اکسیدی کاربرد دارد. در این روش یک پیش ماده مولکولی (معمولاً الکوکسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و هم زدن در اثر پدیده آبکافت به ژل را خشک کرد، پس از خشک کردن آنرا پودر می کنند و با حرارت دادن مواد آلی را خارج کرده تا نانوذرات خالص سنتز شوند.



سنتز سرماشیمیایی

به علت فعالیت زیاد اتم ها و خوشه های فلزی در صورتیکه از پایدارکننده ها استفاده نکنیم تجمع نامطلوب ذرات را خواهیم داشت. در دماهای پایین (77 K) و بسیار پایین (4-10 K) پایدارسازی اتم های فعال تمام عناصر جدول تناوبی به روش جداسازی ماتریسی (Matrix Isolation) انجام می شود. اساس این روش بکارگیری گازهای بی اثر مانند آرگون و زنون است که به عنوان ماتریس مورد استفاده قرار می گیرند. بخار اتمهای فلزی که در مقدار زیادی از گاز بی اثر وجود دارد بر روی سطح سردی با دمای (4-12 K) متراکم می شوند. به علت رقیق شدن اتم های فلزی در گاز بی اثر و استفاده از دماهای پایین نانوذرات پایدار شده و از فرایند تجمع جلوگیری می شود. برای انجام یک واکنش شیمیایی باید ذرات فعال باشند، در حالی که در جداسازی ماتریسی ذرات پایدار شده تا تجمع نکنند.

بنابراین می توان گفت که جداسازی ماتریسی و واکنش های شیمیایی فرایندهای متضادی می باشند. در صورتی که نمونه های حاصل از روش جداسازی گرم شوند، می توانند انجام بسیاری از واکنش های شیمیایی را که تحت شرایط عادی امکان پذیر نیست را ممکن می سازند.



شمای کلی واکنش های سرماشیمیایی به صورت مقابل می باشد:

مسیر 1، فرایند تجمع اتم های فلزی به دیمرها، تریمرها و نانوذرات را نشان می دهد.

مسیر 2، برهم کنش اتم ها با لیگاندها و تشکیل ترکیبات آلی فلزی یا کمپلکس ها را نشان می دهد.

فرایندهای موجود در تراکم دمای پایین به عواملی مانند نسبت فلز به لیگاند، دمای سطح سرد شده، سرعت تراکم، فشار بخارهای واکنشگر در سرماپا و

سرعت گرم کردن نمونه بستگی دارد. عوامل زیر بیشترین تأثیر را در حین تراکم سرمای بر تشکیل نانوذرات دارند:

•سرعت اتم ها طی رسیدن به سطح سرد

•سرعتی که در آن اتم ها انرژی اضافی خود را از طریق برهم کنش با ماده متراکم از دست می دهند.

•سرعت حذف خوشه ها از ناحیه تراکم فعال اتم ها

با استفاده از روش های گرمادهی نیز می توان نانوذرات را سنتز کرد. این روش برای سنتز فلزات قلیایی، قلیایی - خاکی و فلزاتی که به آسانی تبخیر می شوند، قابل استفاده است. با گرمادهی توسط یک مبدل ولتاژ پایین؛ بخارهای فلزات ایجاد می شوند، سپس با سرد کردن بخارهای فلزی بر روی یک سطح سرد نانوذرات سنتز می شوند. در صورت استفاده از گرمادهی غیرمستقیم یکنواختی دمایی بیشتری ایجاد می شود.

یکی از چالش های نانوشیمی این است که برای ذره ای با اندازه مشخص واکنش های شیمیایی تعریف شده ای داریم. در حالی که در شرایط واقعی با استفاده از مقدار بیشتر ماده، اغلب تشکیل ذراتی با اندازه های متفاوت و واکنش های شیمیایی گوناگون را داریم. به طور طبیعی وقتی یک آزمایش انجام شده در سطح ماکرو در سطح میکرو تکرارپذیر نباشد وضعیت متناقضی رخ می دهد که بصورت مشروط "ماکرو - میکرو" نامیده می شود.

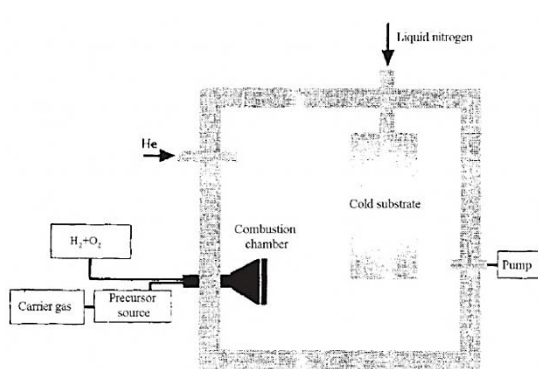
روش های فیزیکی ساخت نانوذرات

برای سنتز نانوذرات می توان از روش های فیزیکی استفاده کرد. یکی از مهمترین این فرایندها بر اختلاط بخار فلزی با جریانی از گاز بی اثر و تراکم آن در اتاقک دارای دمای ثابت استوار است.

روشهای متداول فیزیکی برای ساخت نانوذرات عبارتند از روش هایی که از پلاسمای دمای پایین، پرتوهای مولکولی، تبخیر گاز، کندوپاش کاتدی، امواج ضربه ای، انفجار الکتریکی، پراکندگی القا شده با لیزر، فواره های صوتی و نسخه های متفاوت پراکندگی مکانیکی بهره می برند.

یک روش برای سنتز نانوذرات بسیار متخلخل فلزی این است که ذرات فلزی را روی فیلتری نشانده و توسط پالس های گازی از آن رها گردیده تا طی یک فرایند پیوسته پیوسته نانوذرات با تخلخل مناسب در اثر فرایند تجمع بدست می آیند.

از روش لایه نشانی ترکیبی احتراقی - شیمیایی و نیز تبخیر لیزری برای پوشش دهی ذرات بر روی سطوح می توان استفاده کرد.



مثال: سنتز نانوذرات اکسید تیتانیم که در آن از تترا اتواکسید تیتانیم به عنوان ماده اولیه و از گازهای اکسیژن و هیدروژن به عنوان منبع شعله استفاده می شود. ذرات TiO_2 سنتز شده توسط جریانی از گاز هلیم از ناحیه شکل گیری منتقل شده و با رسوب بر روی سطحی سرد، نانوذراتی با اندازه 20 تا 70 نانومتر بدست می آیند.

دستگاهی که فرایندهای احتراق و تراکم شیمیایی را در خلاء ترکیب می کند.

ذراتی با فیلم ها و شکل های گوناگون

علاوه بر اندازه ذرات، شکل ذرات نیز مهم می باشد. اندازه و شکل یک ذره به وسیله روش سنتز آن مشخص می شود. این فرایندها به تغییر شرایط واکنش مانند دما، ماهیت و غلظت فلز و لیگاند و ماهیت پایدارکننده و کاهنده بستگی دارد، همچنین نسبت سرعت هسته زایی به سرعت رشد ذره نیز مهم است.

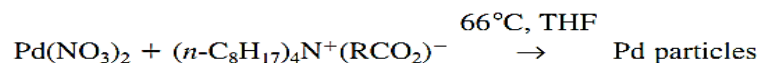
مثال: نانوذرات مس به وسیله عامل فعال کننده سطحی $Cu(AOT)_2$ بدست آمدند. شکل نانوذرات با نسبت $W=H_2O/AOT$ تعیین می شود بطوریکه اگر:

$W < 4$: ذرات 1-12 مس

$5 < W < 11$: ذرات کروی با قطر 6.7 و 9.5 nm و نانوذرات میله ای به قطر 9.5nm و طول 27.6 nm

$W > 11$: تنها نانوذرات میله ای به قطر 10 تا 30 nm و طول 300 تا 1500 nm تشکیل می شوند.

یا در سنتز نانوذرات پالادیم طی واکنش زیر



در صورتی که مقدار اضافه تری از $(n-C_8H_{17})_4N^+(HOCH_2CO_2)^-$ در محیط باشد، ذرات مثلی با اندازه 3.6 nm به همراه ذرات کروی تشکیل می شود و اگر استات، دی کلرو استات، پیوات و پیرووات به عنوان آنیون به کار روند نانوذرات کروی شکل پالادیم سنتز می شوند.

بهترین روش برای تهیه نانوفیلیم‌ها شامل هم‌رسوبی اتم‌های فلزی از فاز گازی بر روی سطوحی با ماهیت متفاوت می‌باشد. تشکیل فیلم‌ها از جزایر کوچک غیر یکنواخت شروع می‌شود و رشد آن‌ها به دمای سطح، شدت و سرعت قرار گرفتن ماده بر روی سطح بستگی دارد. در دمای پایین که تجمع کمتر است ذرات کوچکتری تشکیل می‌شود.

فصل ۳

روش‌های تجربی

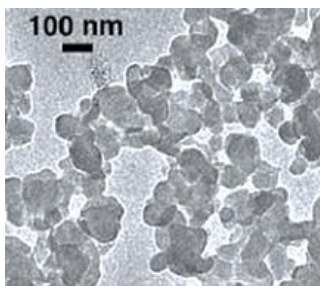
اندازه و خواص فیزیکی - شیمیایی نانوذرات بسیار به هم وابسته است و بیشترین اهمیت را در مطالعه تبدیل‌های شیمیایی آن‌ها دارند. روش‌هایی که برای تعیین اندازه و برخی ویژگی‌های نانوذرات بکار برده می‌شوند عبارتند از:

- *یونش توسط فوتون‌ها، الکترون‌ها و سپس تحلیل طیف‌های جرمی بدست آمده به وسیله طیف‌سنجی جرمی زمان پرواز و چهار قطبی
- *اتمی کردن و انتخاب خوشه‌های مناسب
- *ریزبینی عبوری الکترون بر روی شبکه‌ها (اطلاعاتی از اندازه و شکل ذرات)
- برای بدست آوردن اطلاعات در مورد ذرات سطحی روش‌های زیر بکار برده می‌شود:
- *ریزبینی‌های الکترون عبوری و پویشی که اطلاعات مربوط به اندازه و شکل ذرات، توزیع و مکان‌شناسی آن‌ها را مشخص می‌کند.
- *پراش الکترونی اطلاعات مربوط به اندازه، فازها (جامد یا مایع بودن)، ساختار و طول پیوند را مشخص می‌کند.
- *STM (تعیین اندازه، شکل و ساختار درونی ذرات)
- *جذب سطحی گازها (اطلاعات مربوط به مساحت سطح)
- *طیف‌بینی فوتو الکترونی (تعیین ساختار الکترونی)
- *رسانایی‌سنجی (اطلاعات مربوط به نوار رسانش، تراوش و مکان‌شناسی)

روش ساختار ظریف جذبی اشعه X گسترده Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)، امکان‌سنجش اندازه ذره را فراهم می‌کند. روش رزونانس پارامغناطیسی الکترون (EPR) و NMR، هر دو اطلاعاتی در مورد ساختار الکترونی فراهم می‌کند. از طیف‌سنجی موزبار نیز برای بررسی ساختار داخلی برخی عناصر مانند آهن استفاده می‌شود که در آن به وسیله تابش اشعه گاما، هسته اتم‌های جامدات برانگیخته می‌شود.

ریزبینی الکترونی

این روش، اساسی‌ترین روش برای تعیین اندازه ذرات است که در آن از پرتوهایی از الکترون‌های شتاب دار و نیز انواع مختلف میکروسکوپ‌های روبشی استفاده می‌شود.



تصویر TEM نانوذرات H₂ TCPP

Transmission electron microscopy

ریزبینی الکترونی عبوری (TEM)

پرتویی از الکترون‌های شتاب دار با انرژی 50 تا 200 KeV، در خلاء از نمونه‌ای که به شکل یک فیلم نازک درآمده عبور می‌کند. الکترون‌هایی که به اتم‌های نمونه برخورد می‌کنند با زاویه کوچکی منحرف شده و به لنزهای مغناطیسی می‌رسند و تصویری دو بعدی با زمینه روشن از ساختار داخلی

نمونه ایجاد می‌شود.

رئزئینی الکترونی پیمایشی (SEM)

Scanning electron microscopy

برای مطالعه ذرات سطحی بکار برده می‌شود. پرتوهای الکترونی پس از برخورد به نمونه موردنظر، با لenzهای مغناطیسی متمرکز شده و به یک روبشگر نازک می‌رسد. این روبشگر نقطه به نقطه روی سطح نمونه حرکت می‌کند و عمل پیمایش را انجام می‌دهد، تصویر بدست آمده در این روش یک تصویر سه بعدی می‌باشد.

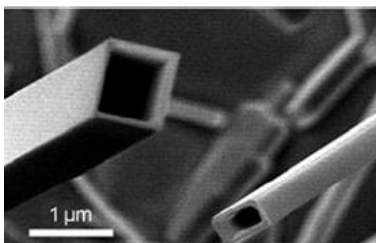
برهم‌کنش الکترون‌ها با سطح چند نوع تابش را تولید می‌کند:

الکترون‌های ثانویه و بازتاب شده، الکترون‌های عبوری، تابش نوری و تابش کند شونده اشعه X

این تابش‌ها را می‌توان ثبت و به سیگنال الکتریکی تبدیل نمود، سیگنال‌ها تقویت شده و در نهایت تصاویر روی صفحه ظاهر می‌شود.

مزیت اصلی این روش: حجم اطلاعات بدست آمده در این روش زیاد است. با قرار دادن ماده بر روی سطوح و یا انحلال آن در حلال‌ها نمونه آماده‌سازی می‌شود.

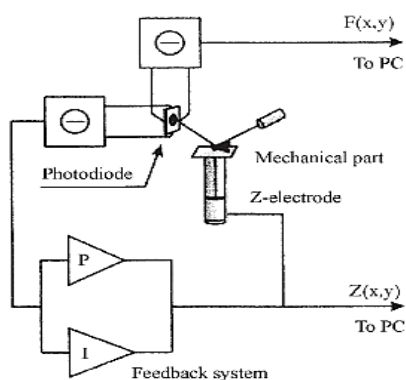
مشکل اصلی این روش طولانی بودن زمان پیمایش است. برای ذرات بزرگتر از 5 nm بکار می‌رود. محدودیت این روش است که ضخامت نمونه محدودیت دارد و علاوه بر آن ممکن است در اثر عبور الکترون‌ها پدیده تجمع اتفاق بیفتد.



تصویر SEM نانوذرات $H_2T(4-Py)P$

رئزئینی روبشی

در سال 1981 بینینگ (Binnig) و رورر (Rohrer) دستگاه STM را ساختند. این میکروسکوپ اجازه مطالعه سطوحی با تفکیک پذیری نانومتری و کمتر را می‌دهد. اصل کلی کسب اطلاعات از خواص سطوح مورد مطالعه برای انواع میکروسکوپ‌های روبشی یکسان است. در میکروسکوپ‌های روبشی روبشی، ابزار اصلی روبشگری است که در تماس مکانیکی با سطح قرار می‌گیرد، با این تماس‌ها تعادلی در برهم‌کنش‌های نمونه و ردیاب پدید می‌آید. این تعادل می‌تواند در برگیرنده نیروهای جاذبه و دافعه (مانند نیروهای الکتریکی، مغناطیسی و واندروالسی)، تبادل فوتون‌ها و الکترون‌ها باشد.



نمای کلی عملکرد یک میکروسکوپ روبشی

با برقراری تعادل، پیمایش آغاز می‌شود. اصول کار STM بدین صورت است که یک سوزن بسیار ظریف و نوک تیز رسانا به یک بازوی پیزو الکتریک (در آن تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی داریم) متصل شده است. به منظور تغییر مکان سوزن نسبت به سطح مورد بررسی با اعمال اختلاف ولتاژهای مناسب به بازوی پیزو الکتریک می‌توان آنرا در راستای محورهای X، Y و Z به هر نقطه از فضای سه بعدی منتقل کرد. در یک ارتفاع معین اختلاف ولتاژ خاصی بین سطح نمونه و سوزن رسانا اعمال و جریان الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود. اندازه این ولتاژ تابعی از جنس سطح، هندسه سطح، فاصله سوزن از سطح و اختلاف ولتاژ اعمال شده می‌باشد. بنابراین بررسی اندازه خصوصیات سطح را به ما می‌دهد.

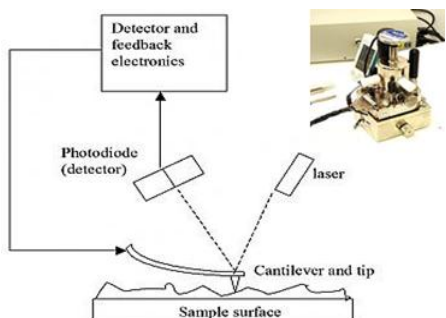
میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

Atomic force microscopy

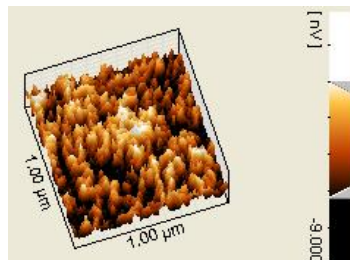
در این نوع میکروسکوپ‌ها روبشگر در یک انتهای آزاد و متحرک بازوی کانتی‌لیور (تیرک) انعطاف پذیر قرار می‌گیرد. هنگامی که روبشگر به نمونه نزدیک می‌شود با آن تماس پیدا می‌کند، برهم‌کنش نیروها باعث خم شدن کانتی‌لیور می‌شود. دامنه خمش نیروی تماسی را تعیین

می‌کند و حفظ آن در سطح موردنیاز در زمان پیمایش اجازه می‌دهد تصویر سطح ایجاد شود. نیروهای ایجاد شده با خواص هندسی و سطحی مواد تشکیل دهنده روبشگر و نمونه متناسب است و ویژگی سطح نمونه را مشخص می‌کند. بیشتر میکروسکوپ‌های نیروی اتمی به حسگرهای نوری مجهز می‌باشند. برای اندازه‌گیری میزان جابجایی در این میکروسکوپ‌ها از پرتو لیزر استفاده می‌شود، پرتو لیزر برخوردی به مرکز فوتو دیود منعکس می‌شود و پس از آن تصویر ایجاد می‌شود.

در این روش نمونه تخریب نمی‌شود چون فشار وارد شده بر نمونه در سه جهت تقسیم می‌شود، ولی مشکل اصلی در این روش برهم‌کنش‌های بین نمونه و روبشگر می‌باشد.



ساختار شماتیک یک دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی



نمونه ای از تصویر AFM

روش‌های پراش

این روش‌ها شامل پراش اشعه X و پراش نوترون می‌باشد و در مقایسه با میکروسکوپ الکترونی فراگیری کمتری دارند.

X-ray diffraction

_ پراش اشعه X (XRD)

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و پرتو ماوراء بنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر بدست آورد. اشعه X هنگام برهم‌کنش با بلورها، ذرات فلزی و مولکول‌ها پراشیده می‌شود. پرتوهای اولیه با طول موج $\lambda = 0.5 - 5 \text{ \AA}$ باعث بوجود آمدن پرتوهای ثانویه با همان طول موج می‌شود که جهت و شدت آن‌ها به ساختار نمونه بستگی دارد. شدت یک پرتو پراشیده به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد.

کاربردها:

- * تعیین موقعیت تک بلور یا دانه و ترتیب دانه‌ها
- * شناخت ساختار کریستالی مواد ناشناخته
- * تعیین پارامترهای ساختاری از قبیل اندازه، شکل و ترکیب فاز که برای مواد بی‌شکل و ذرات نه چندان منظم
- * تشخیص فازهای کریستالی و موقعیت آن‌ها
- * اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چند لایه

_ پراش نوترون

اساس روش پراش نوترون ایجاد شدن نوترون‌های حرارتی با بیشینه انرژی 0.06 eV است که بر اثر واکنش‌های هسته ای تولید می‌شوند. تناسب انرژی نوترون‌های حرارتی با نوسانات حرارتی اتم‌ها و گروه‌های مولکولی در تحلیل طیف بینی نوترون به کار می‌رود.

روش های متفرقه

EXAFS

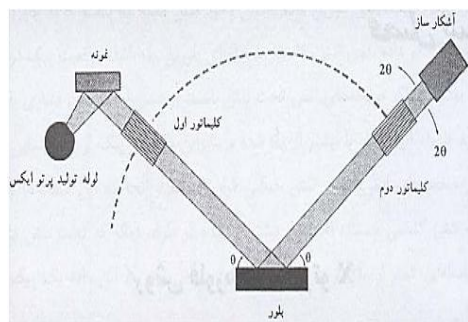
این روش بر مبنای جذب اشعه X توسط اتم های ماده (گاز، جامد و مایع) استوار است. این روش بر مبنای دو پدیده پی در پی است: پدیده نخست: جذب اشعه X توسط یک اتم در ماده است که سبب تهییج و برانگیخته شدن الکترون های اتم می شود، در نتیجه موجی از فوتوالکترون از اتم مزبور به بیرون انتشار می یابد. پدیده دوم: بازگشت داده شدن موج فوق توسط اتم های ماده است. با استفاده از این روش می توان فواصل بین اتم ها را محاسبه کرد.

X-ray fluorescence spectroscopy

طیف بینی فلئورسانس اشعه X (XRF)

در این روش پرتو X کم انرژی به نمونه تابیده می شود که باعث برانگیخته شدن اتم ها و نشر فلئورسانس ثانویه می شود. با تعیین طول موج یا انرژی پرتو ایکس ثانویه می توان عنصر مورد نظر را شناسایی کرد.

اساس کار: پرتو خروجی از لوله پدید آورنده اشعه X به نمونه می تابد و الکترون های اتم مورد نظر برانگیخته شدن آن ها و باعث پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می شود. پرتو X خروجی از نمونه که در حقیقت پرتو مشخصه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است پس از عبور از جمع کننده و موازی کننده پرتوها (Collimator) به سمت یک بلور هدایت می شوند و پس از بازتابش از آن توسط یک آشکارساز ثبت می شوند. این روش اجازه آنالیز سریع و بسیار دقیق تمام عناصر جدول تناوبی در نمونه های جامد، مایع و پودری و فیلم را می دهد.



ساختمان شماتیک یک دستگاه فلئورسانس اشعه X

Mass spectrometry

طیف سنجی جرمی

این روش برای جداسازی گونه های یونی با توجه به جرم آن ها و بر اساس برهم کنش آن ها با میدان الکتریکی و مغناطیسی استفاده می شود. در طیف سنجی زمان پرواز یک مجموعه یونی از طریق یک شبکه به تجزیه کننده وارد و در امتداد آن به یک جمع کننده می رسد. بطوریکه یون های سنگین با تأخیر بیشتری نسبت به یون های سبک به جمع کننده می رسند.

در طیف سنج جرمی متقاطع، جداسازی یون ها در یک میدان الکتریکی متقاطع صورت می گیرد که این میدان از یک خازن چهار قطبی

تسکیل شده است. مقدار کمی از نمونه از طریق دریچه کوچکی وارد منبع یونش

شده، نمونه در اثر گرما و خلاء به صورت گاز در می آید و با جریانی از الکترون های

پرانرژی به طرف آند شتاب گرفته و جذب آن شده که طی این فرایند مولکول های



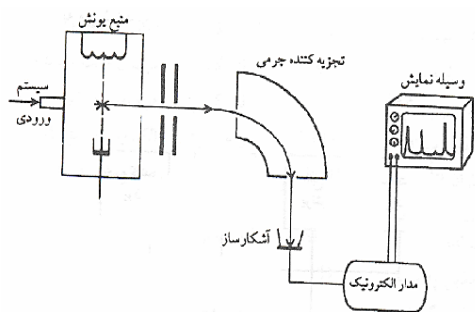
نمونه یونیزه می شوند.

یون های مثبت حاصل از طریق شتاب دهنده وارد یک آهنربای قوی شده که در آن

کاتیون های موجود به نسبت جرم به بار m/e منحرف و از هم جدا می شوند، ذرات جدا

شده پس از برخورد با صفحه عکاسی بصورت خطوطی ظاهر می شوند. سرعت و زمان

پرواز طبق رابطه زیر با ریشه دوم جرم ذرات متناسب است.



نمای کلی طیف سنج جرمی

طیف بینی فوتو الکترونی

اساس این روش، اندازه گیری انرژی الکترون‌هایی است که تحت تأثیر فوتون‌ها از سطح جامد کنده می‌شوند. بر اساس نظر انیشتین، مجموع انرژی پیوندی یک الکترون کنده شده و انرژی جنبشی آن با انرژی برخوردی برابر است. از طیف‌های بدست آمده، انرژی پیوندی الکترون‌ها و ترازهای آن‌ها مشخص می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان توزیع الکترونی، ترکیب بندی فاز و نوع پیوندهای شیمیایی را بررسی کرد.

مقایسه روش‌های طیفی مورد استفاده در تجزیه عنصری

مطالعه نانوذرات با مشکلاتی روبه‌رو است. این مشکلات اغلب زمانی بوجود می‌آیند که چندین روش تجزیه بصورت همزمان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی که اندازه ذرات تقریباً 1 nm است، تعیین یک معادله استوکیومتری دشوار است که علت آن انجام شدن واکنش‌ها در شرایط غیرتعادلی است و تحت این شرایط دنبال کردن تغییر غلظت و ترکیب بندی محصولات آغازین و پایانی به سختی امکان‌پذیر است.

ساختار الکترونی خوشه‌های فلزی به دو روش غیر تجربی تجزیه و تحلیل شده است:

*روش تابعی چگالی: اطلاعاتی از حالت پایه ذرات خنثی و باردار فراهم می‌کند اما در توصیف حالت‌های برانگیخته بی‌نتیجه است.

*روش هارتری - فاک: شناختی از حالت پایه و برانگیخته ذرات خنثی و باردار به ما می‌دهد.

برای تجزیه فلزات دارای الکترون‌های ظرفیت فوق‌العاده نامستقر؛ الگوی لایه الکترونی به کار می‌رود، در این الگو فرض شده است که الکترون‌های لایه ظرفیت هر اتم آزاد می‌باشند. در ذرات کروی، لایه‌های بسته برای تعداد الکترون‌های $n = 2, 8, 18, 34, 40, \dots$ اتفاق می‌افتد. در مورد خوشه‌های فلزی قلیایی ذراتی که در چنین حالت‌های الکترونی قرار دارند، "جادویی" نامیده می‌شوند.

در مورد لایه‌های الکترونی باز، خوشه‌های الکترونی تغییر شکل می‌دهند. این تغییر شکل در انرژی یک لایه منعکس می‌شود و در محاسبات اب - اینیشیو به حساب می‌آید.

فصل ۴

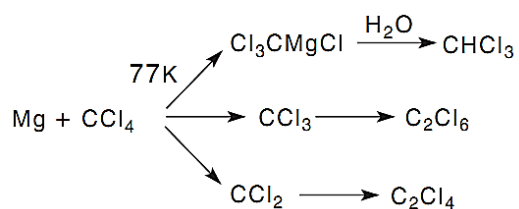
سرمایشی اتم‌ها و نانوذرات فلزی

تاریخچه واکنش‌های دمای پایین بخارهای فلزی به سال 1928 برمی‌گردد که سمنف طی تراکم بخارهای کادمیم و گوگرد بر روی سطحی که توسط نیتروژن مایع خنک می‌شد واکنش‌های تناوبی را مشاهده کرد. در اواخر دهه 1950 از بخارهای سدیم، منیزیم و پتاسیم برای آغاز پلیمریزاسیون در دمای پایین استفاده شد. از بین این فلزات، منیزیم بیشترین فعالیت را از خود نشان داد.

واکنش‌های ذرات منیزیم

اتم‌ها و خوشه‌ها و نانوذرات منیزیم در دمای پایین با پلی‌هالیدهای متان واکنش می‌دهند. در حالی که با تتراکلرید کربن (CCl_4) در حالت محلول واکنش نمی‌دهد که علت آن عدم تشکیل واکنشگر گرینیارد توسط هیدروکربن‌های پلی‌هالید می‌باشد. در دمای پایین وضعیت متفاوتی دیده می‌شود، تتراکلرید کربن تا اندازه‌ای سخت است بنابراین در دمای پایین می‌توان از آن به عنوان ماتریس استفاده کرد که با جلوگیری از ایجاد توده‌های بزرگ منیزیم به سنتز خوشه‌های کوچک و پایدار منیزیم کمک می‌کند. در ادامه چند نمونه از واکنش نانوذرات منیزیم را بررسی می‌کنیم.

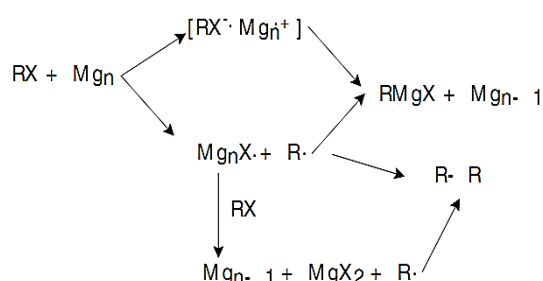
_ واکنش های گرینیارد



هم تراکمی منیزیم با تتراکلرید کربن در دمای 77 K منجر به تولید واکنشگر گرینیارد می شود که در آن یک اتم منیزیم در پیوند کربن - کلر جایگیری می کند، همچنین رادیکال های تری کلرو متیل و دی کلرو کاربن تولید شده که از طریق ایجاد شدن هگزاکلرو اتان و تتراکلرو اتیلن تأیید می شوند.

در شرایط دمای پایین، واکنش ربایش هالوژن توسط اتم فلزی و واکنش جایگیری یک اتم فلز در پیوند کربن - هالوژن با هم رقابت می کنند.

در مورد ترکیباتی که دارای پیوند کربن - هالوژن ضعیف می باشند، تشکیل رادیکال ها و محصولات آن ها غالب است (انجام واکنش ورتز).



در دمای پایین تشکیل واکنشگر گرینیارد از طریق جفت های رادیکال - یون انجام می شود نه رادیکال آزاد.

تشکیل جفت های رادیکال - یون نه تنها به قدرت پیوند کربن - هالوژن بلکه به نسبت فلز به کربن بستگی دارد. افزایش غلظت فلز به انتقال بار و پدید آمدن یون های رادیکالی کمک می کند.

_ فعال سازی مولکول های کوچک

با توجه به اینکه نانوذرات انرژی ذخیره شده بالایی دارند می توانند واکنش های غیرعادی را انجام دهند. سنتز واکنشگرهای گرینیارد در تتراکلرید کربن در دمای پایین نمونه ای از این واکنش ها می باشد. انرژی ذخیره شده در این سیستم ها برای فعال سازی مولکول های دارای فعالیت اندک مانند دی اکسید کربن مطلوب می باشد. دلیل انتخاب CO_2 این است که تعداد واکنش هایی که با مشارکت این ماده انجام می شود بسیار کم است، سنتز اوره، کربنات سدیم و آمونیم مثالی از این واکنش ها می باشد.

واکنش بین منیزیم و CO_2 در دمای پایین؛ بوسیله طیف بینی IR و EPR مورد بررسی قرار گرفته است، که در ابتدا انتقال الکترون و تشکیل رادیکال های آنیونی و دی آنیونی مانند M^+CO_2^- را داریم، علاوه بر آن ممکن است محصولات دیگری مانند اگزالات و کربنات سدیم ایجاد شود که به صورت عمده در لحظات اولیه تراکم رخ می دهد. توانایی یک اتم فلزی برای از دست دادن یک الکترون که بوسیله پتانسیل یونش آن تعیین می شود از اهمیت زیادی برخوردار است، در حقیقت بین قابلیت کارکردی CO_2 و پتانسیل یونش یک اتم فلزی همبستگی دارد، بطوریکه هر چه پتانسیل یونش کمتر باشد واکنش سریعتر اتفاق می افتد. در این واکنش اثر فلزات مختلف نشان می دهد که:

به آسانی وارد واکنش می شوند => $\text{K}(I = 4.34 \text{ eV})$ و $\text{Li}(I = 5.39 \text{ eV})$

به سختی واکنش می شوند => $\text{Ca}(I = 6.1 \text{ eV})$ و $\text{Mg}(I = 7.6 \text{ eV})$

واکنش نمی دهند => $\text{Hg}(I = 10.44 \text{ eV})$ و $\text{Zn}(I = 9.39 \text{ eV})$

از آنجاییکه پتانسیل یونش ذرات فلزی با تغییر گروه در جدول تناوبی تغییر می کند، بشدت به اندازه ذره وابسته است. بنابراین در مورد نانوذرات می توان گفت که پتانسیل یونش با افزایش اندازه خوشه کاهش می یابد که با نامستقر شدن بارهای مثبت ناشی از یونش خوشه های دارای اتم زیاد در ارتباط است.

چند مثال از واکنش های دمای پایین:

*هم تراکمی منیزیم و دی اکسید کربن در دمای 77K منجر به سنتز لایه ای به ضخامت 100 میکرومتر می شود و با گرم کردن منفجر

*ذرات منیزیم، روی و قلع برای تخریب CCl_4 استفاده شدند. تخریب CCl_4 از طریق تشکیل ترکیبات حدواسط جایگیری فلز در پیوند کربن - کلر پیش می‌رود و این حدواسط‌ها براحتی با آب واکنش می‌دهند. این مثال‌ها نشان می‌دهد که هم‌تراکمی‌های دمای پایین انرژی زیادی را جمع‌آوری می‌کنند و ماهیت شیمیایی یک فلز نقش مهمی در درک واکنش‌های سرماشیمیایی دارد.

۲. واکنش‌های انفجاری

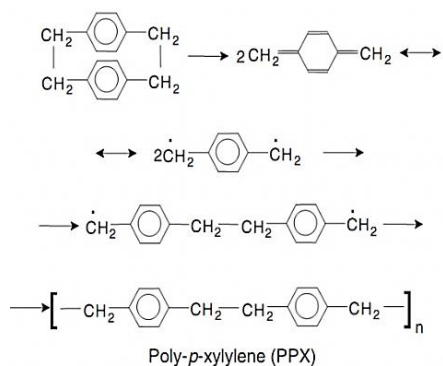
بسیاری از واکنش‌های سرماشیمیایی انفجاری و سریع در سیستم‌های منیزیم - آلکیل هالید بررسی شده است. زمان این واکنش‌ها کمتر از 0.001 ثانیه است و ضخامت لایه‌های هم‌تراکمی منیزیم - آلکیل هالید نقش مهمی در این واکنش‌ها دارد. بین منیزیم و دی‌کلرو اتان در ضخامت بحرانی مشخصی (L_{cr}) واکنش انفجاری رخ می‌دهد که با رهاسازی گرما، خروج گاز و تخریب مکانیکی همراه است. ضخامت بحرانی به نسبت واکنشگرها و دمای سطحی بر روی آن مترکم می‌شوند بستگی دارد. یک واکنش انفجاری می‌تواند با برخورد خارجی (حرارتی یا مکانیکی) یا بصورت خودبخود و پس از تشکیل فیلم و با قرار گرفتن در شرایط هم‌دمای آغاز شود. افزایش دمای بستر و کاهش سرعت هم‌تراکمی از واکنش انفجاری خودبخود جلوگیری می‌کند.

نقره و دیگر فلزات

از طریق کنترل سینتیکی واکنش‌های هم‌تراکمی دمای پایین می‌توان بلورهای نیمه پایدار متخلخل را سنتز کرد که می‌توانند مواد دیگر با اندازه و شکل‌های مشخصی را در خود جای دهند. در صورت استفاده از این سیستم‌ها برای انجام واکنش‌های شیمیایی، می‌توان از طریق کنترل سینتیکی واکنش پذیری در شرایطی که ذرات در درون حفره قرار می‌گیرند محصول موردنظر را سنتز کرد.

۲. پایدارسازی توسط پلیمرها

با توجه به اینکه نانوذرات فعالیت شیمیایی بالایی دارند، سنتز موادی که از نانوذرات ذرات فلزی یا جای دادن آن‌ها در ترکیبات دیگر بدست می‌آیند. یک روش برای پایدار سازی نانوذرات استفاده از منومرهایی است که قابلیت پلیمریزاسیون در دمای پایین را دارند.



فرایند پلیمری شدن پارا زایلین

با استفاده از منومرهایی پارا زایلین می‌توان نانوذرات پایداری را سنتز کرد به عنوان مثال: اگر ذرات فلزی با بخارهای پارا زایلین روی یک سطح سرد مترکم شوند و سپس تا دمای 110 تا 130k گرم شوند یا در دمای 80k تحت تابش لامپ جیوه قرار بگیرند، نانوذراتی با اندازه متوسط 5.5nm بدست می‌آیند.

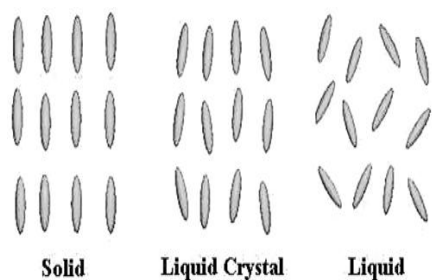
زمانیکه از عنصرهای سرب، روی و نقره استفاده شود تغییرات چشمگیری در سامانه منومر- فلز و پلیمر - فلز القا می‌شود که علت آن عدم برهم‌کنش‌های قوی می‌باشد، در حالیکه اگر از فلز منیزیم استفاده شود وضعیت کاملاً متفاوتی خواهیم داشت:

*هم‌تراکمی منیزیم - پارا زایلین نوارهای جدیدی در 1210 و $1483cm^{-1}$ ایجاد می‌شود که به انتقال الکترون از منیزیم به حلقه‌های بنزن در کمپلکس منیزیم - پارا زایلین مربوط است.

*در صورت گرم کردن نوارهای جدیدی در 720 و $740cm^{-1}$ ظاهر می‌شود که نشاندهنده از بین رفتن کمپلکس π ناشی از هم‌تراکمی منیزیم - پارا زایلین می‌باشد.

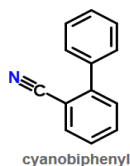
پایدارسازی توسط مزوزن ها

حالت مزومورفی (Mesogenese) یا مایع- بلور (Liquid-Crystal)، جایگاه میانه‌ای بین بلور جامد و حالت‌های مایع دارد به همین جهت به آن



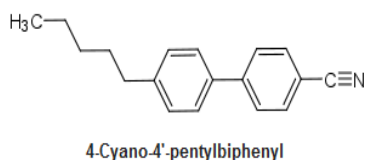
فاز مزو گفته می‌شود. بلورهای مایع همانند مایعات جاری می‌شوند در حالی که همانند جامدات نظم جهت دار خود را حفظ می‌کنند. کریستال‌های مایع در مقایسه با جامدات، مایعات و گازها به میدان‌های ضعیف الکتریکی و مغناطیسی بهتر پاسخ می‌دهند که این تفاوتها اغلب منجر به کاربردهای ویژه‌ای مانند فناوری صفحات نمایش می‌شود. از بلورهای مایع می‌توان برای پایدارسازی نانوذرات، کنترل گزینش پذیری و سرعت واکنش‌های شیمیایی است

مقایسه حالت‌های جامد، مایع و کریستال - جامد از نظر نظم پذیری



مثال: فیلم‌های سیانو بی‌فنیل (CB) با ذرات نقره به وسیله تراکم مشترک بخارهای اجزاء سازنده بر روی سازنده بر روی سطحی سرد در خلاء سنتز شدند. این کمپلکس‌ها به علت برهم‌کنش اتم نقره با الکترون‌های π مولکول‌های سیانو بی‌فنیل تشکیل شدند.

برهم‌کنش دمای پایین اتم‌ها و استفاده از کریستال‌های مایع موجب تشکیل و پایداری کمپلکس‌ها یا ذرات احاطه شده با لیگاند در دمای پایین می‌شود. با گرم کردن بیشتر از طریق آزاد کردن فلز فعال این ساختارها تجزیه می‌شوند.

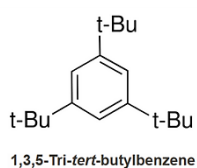


مثال: برهم‌کنش نقره با 4-پنتیل-4-سیانو بی‌فنیل (5CB) منجر به تولید فیلم‌های Ag-5CB می‌شود. در دمای پایین این ساختار پایدار است و در دمای 200 تا 300K پس از تجزیه شدن خوشه‌های نقره بوجود می‌آیند.

برهم‌کنش‌های عناصر خاکی نادر

هم اکنون عناصر خاکی نادر یا لانتانیدها به علت اینکه در بین عناصر جدول تناوبی ناشناخته‌ترین می‌باشند و اینکه اتم‌ها خوشه‌ها و مواد مربوط به آن ویژگی‌های نوری، مغناطیسی و کاتالیستی منحصر به فردی دارند بصورت گسترده بررسی می‌شوند.

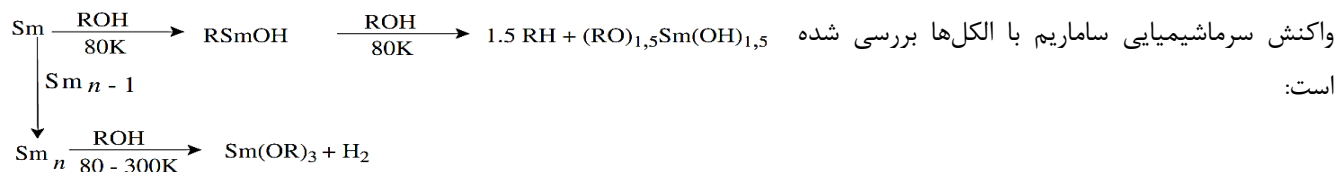
مثال: ترکیبات آلی فلزی عناصر خاکی مانند Yb، Sm و Eu هنگامی که با آلکن‌ها متراکم شوند، جایگیری یک اتم فلزی در پیوند C-H، شکستن پیوند C-C، اولیگومر شدن و واکنش‌های هیدروژن زدایی از C_2H_4 و C_3H_6 و سیکلوپروپان را تسهیل می‌کند.



مثال: ترکیبات آلی فلزی از لانتان و ایتربیم با 1 و 3 و 5-تری ترت بوتیل بنزن سنتز شدند که دارای ساختار ساندویچی می‌باشند. فرض شده است که در این ساختارها تنها سه الکترون لایه ظرفیت یک لانتانید در اتصال به حلقه‌های بنزن شرکت می‌کند، اما الکترون‌های دیگر در لایه f باقی می‌مانند.

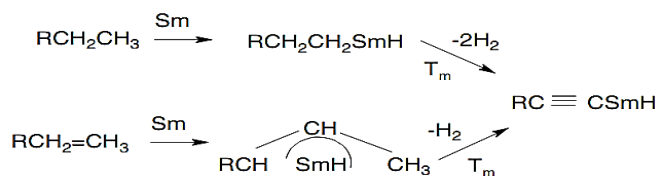
در لانتانیدها آرایش الکترونی $4f^n 6s^2$ را داریم. اوربیتال 4f در مقایسه با اوربیتال‌های d، اثری بر خواص شیمیایی ندارد که علت آن اندازه کوچک این اوربیتال است که بشدت توسط اوربیتال‌های از پیش اشغال شده پوشانده می‌شوند. لانتانیدها حالت اکسایش مثبت را به آسانی تشکیل می‌دهند، بطوریکه:

درجه اکسایش +3 برای بیشتر لانتانیدها مشاهده می‌شود، گرچه عناصری مانند Eu و Sm درجه اکسایش +2 نیز دارند. در مورد نانوذرات ساماریوم؛ اگر تعداد اتم‌های خوشه از 13 کمتر باشد، ظرفیت +2 و برای تعداد اتم بیشتر از 13، حالت +2 را داریم.

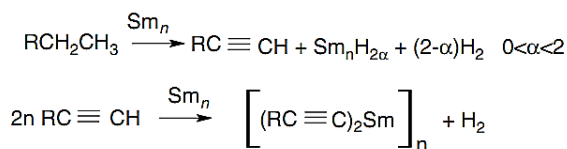


در واکنش ساماریم با الکل‌ها، ترکیب RSmOH ایجاد می‌شود که یک ترکیب شبیه واکنشگر گرینیار است. اتم‌های ساماریم می‌توانند در فرایند دایمر شدن با هم ترکیب شوند یا در پیوند C-O یک مولکول الکل جایگیری کنند. احتمال برهم‌کنش بین اتم‌های ساماریم؛ بیشتر از واکنش ساماریم با مولکول‌های الکل است، همچنین کاهش الکل‌ها به هیدروکربن در لحظه هم‌تراکی رخ می‌دهد. در مورد عناصر خاکی نادر پدیده‌ای به نام "اثر حافظه" مشاهده می‌شود که در آن فلزاتی مانند ساماریم در واکنش هیدروکربن‌های حلقوی یا خطی بصورت مشابه عمل می‌کنند، مثلاً ترکیبی کاتالیزوری از ساماریم در واکنش با سیکلوهگزان و سیکلوپنتان فعالیت یکسانی دارد. همچنین فعالیت کاتالیزوری مستقل از حضور پیوندهای دوگانه در زنجیر هیدروکربنی می‌باشد، بطوریکه هم‌تراکی هگزان و هگزن در هیدروژن دار شدن بسترهای یکسان برابر است.

در صورت استفاده از ساماریم در واکنش با هیدروکربن‌ها بسته به شرایط واکنش وضعیت متفاوتی خواهیم داشت، برای نسبت فلز به هیدروکربن 1000:1 داریم:



افزایش در نسبت هیدروکربن - ساماریم باعث افزایش کسر اتم‌های فلزی تولید کننده ترکیب کاتالیزوری $\text{RC} \equiv \text{CSmH}$ می‌شود. در صورتی که از نسبت فلز به هیدروکربن 1:1 استفاده شود، شرایط برای تشکیل و واکنش خوشه‌های ساماریم مطلوب است:



برای واکنش‌های ذرات فلزی در دمای پایین چندین طرح وجود دارد:

*حضور حالت‌های غیرتعادلی که تنش‌های مکانیکی به آن اعمال شده است

*حضور ساماندهی مولکولی در تراکم دمای پایین

*حضور ناهم ارزی در انرژی، سینتیک و ترمودینامیک

*تحرک کافی واکنش‌دهنده‌ها در لحظه هم‌تراکی

با تحلیل سامانه‌های شامل ذرات فلزی می‌توان به نتایج زیر رسید:

_ نانوذرات فلزی سامانه‌هایی با انرژی ذخیره شده بالا می‌باشند که این انرژی در پیوندهای خنثی نشده سطح و اتم‌های نزدیک سطح، سهم حالت‌های نیمه پایدار، گرمای نهان تبدیل‌های فلزی و انرژی نقص‌ها مشخص می‌شود.

_ غلظت مکان‌های تهی بین ذرات با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد و سبب تغییرات دمای تبدیل‌های چند شکلی‌ها، افزایش تراکم پذیری و حلالیت و کاهش پارامترهای شبکه آشکار می‌شود.

برای ذراتی با ابعاد 1nm که در آن تعیین مرز بین فاز بین فازهای مختلف بی‌معنی است، انرژی این سامانه‌ها توسط پراکندگی افزایش

می‌یابد و باعث می‌شود فلزات واسطه واکنش‌های غیرعادی را انجام بدهند. در مطالعه خوشه‌ها می‌توان گفت، توزیع اندازه ذرات به شرایط آماده‌سازی سیستم بستگی دارد، بنابراین تحلیل سینتیکی تشکیل خوشه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. سینتیک تشکیل خوشه‌ها به موقعیت ابتدایی ذرات بستگی دارد. در توزیع تصادفی اتم‌ها برخلاف توزیع تصادفی، با نخستین حرکت‌های ذره خوشه‌های چگال و بزرگ تشکیل می‌شوند. در توزیع تصادفی برخلاف توزیع یکنواخت، سرعت آغازین انباشت و نفوذ خوشه‌ها بیشتر است و وابستگی زمانی برای نفوذهای بعدی نیز حفظ می‌شود که به آن "اثر حافظه سامانه" گفته می‌شود. این الگو مشابه با الگوی "تجمع کنترل شده نفوذی" می‌باشد که شامل سه مرحله است: رسوب‌گذاری، نفوذ و تجمع برگشت ناپذیر

فعالیت، گزینش پذیری و اثرات اندازه‌ای

_ واکنش در دمای بسیار پایین

با استفاده از ماتریس‌های بی‌اثر و دماهای بسیار پایین می‌توان اطلاعاتی ارزشمند از خواص اتم‌های فلزی بدست آورد. همانطور که گفته شد اتم‌های به علت فعالیت زیاد طی فرایند توده‌ای شدن، خوشه‌ها و نانوذرات را تشکیل می‌دهند. بوسیله برهم‌کنش اتم‌های فلزی و تمایل آن‌ها به تشکیل خوشه‌ها بوسیله برهم‌کنش با محیط می‌توان به فعالیت زیاد آن‌ها پی برد. با استفاده از روشهای طیفی و رادیو طیفی می‌توان اطلاعات زیادی از ماتریس‌های بی‌اثر و دمای پایین بدست آورد.

* برای فلز ساماریم در ماتریس آرگون؛ تعداد زیادی نوار جذبی داریم که علت آن مجزا بودن حالت‌های گذار از هم می‌باشد و گرم کردن هیچ اثری بر طیف‌ها ندارد و شکافتگی بیشتری ایجاد نمی‌شود. با افزایش سرعت تراکم فلز و انجام تجمع نوری، نوارهای جذبی در 352، 541، 599 و 727 نانومتر داریم که به دیم‌های ساماریم مربوط می‌شوند و برای توده‌های درشت در مجاورت 646nm نوار جذبی داریم.

* برای فلز هولمیم در ماتریس آرگون نسبت به ساماریم طیف پیچیده‌تری داریم چون گشتاور مغناطیسی آن بالاست. $I=7/2$ در صورت گرم کردن در 500 و 570nm جذب داریم که به تجمع نوری اتم‌ها و تولید دیم‌های هولمیم مربوط است و در صورت افزایش دمای تراکم در محدوده 10 تا 20K نوارهای پهنی در 400nm داریم که مربوط به جذب اتم‌های فلزی است.

واکنش ذرات منیزیم با هالیدهای متان تحت شرایط نورکافت انجام شده است، برای این سیستم واکنش‌های زیر را می‌توان در نظر گرفت:

زمانیکه جایگیری دو اتم فلزی در پیوند کربن - هالوژن داشته باشیم $RMgMgX$ تولید می‌شود. $RMgX \rightarrow RX + Mg$

محاسبات کوانتوم شیمیایی اب - اینیشیو نشان داد که تمام این ترکیبات پایدار می‌باشند و ترکیبات $RMgMgX \rightarrow RMgX + Mg$

دارای دو اتم منیزیم بیشترین پایداری را دارند. $RMgMgX \rightarrow RX + Mg_2$

زمانی که از امواجی با طول موج بیشتر از 300nm استفاده شود (با توجه به اینکه فعالیت خوشه‌های کوچک نسبت به اتم‌های فلزی بیشتر

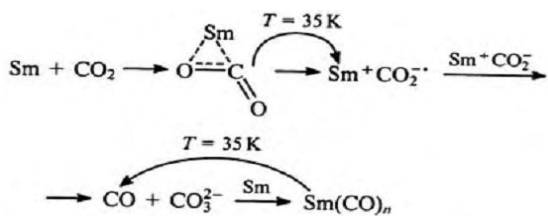
است) باعث برانگیخته شدن این خوشه‌ها شده و باعث جایگیری آن‌ها در پیوند C-X می‌شود. $CH_3X + Mg_n^* \rightarrow CH_3Mg_nX$

محتمل‌ترین مکانیزم جایگیری یک خوشه برانگیخته در پیوند C-X همراه است که با خروج یک خوشه کوچکتر ادامه می‌یابد و محاسبات کوانتوم شیمیایی اب - اینیشیو تأیید شده است. $CH_3Mg_nX \rightarrow CH_3MgX + Mg_{n-1}$

ارتباط بین واکنش پذیری و اندازه ذرات از یک طرف به خواص شیمی - فیزیکی دیم‌ها، تریمرها و نانوذرات و از طرف دیگر به واکنش‌های آن‌ها با مولکول‌هایی که به طرز خاصی به سامانه افزوده می‌شوند بستگی دارد. روش جدا کردن ماتریسی در دمای پایین بهترین روش برای ترکیب کردن این دو روش است.

* هم‌تراکمی ساماریم با دی‌اکسید کربن نشان داد که ساماریم، کمپلکسی با ساختار زاویه‌ای را پدید می‌آورد. نخستین محصولات CO و آنیون کربنات (CO_3^{2-}) می‌باشد، همچنین آنیون رادیکالی CO_2^- و کربونیل ساماریم نیز به عنوان محصولات جانبی تشکیل می‌شوند.

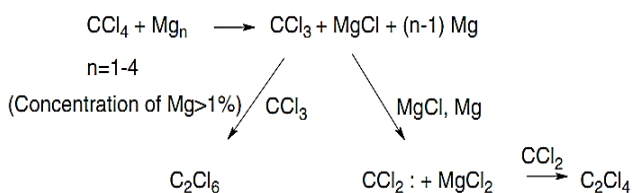
طرح مقابل واکنش بین اتم ساماریوم و یک مولکول CO₂ را در ماتریس آرگون نشان می‌دهد:



پیکان‌های مستقیم مسیر تراکم و پیکان‌های منحنی فرایندهای گرم کردن را نشان می‌دهند.

طیف‌های فلزات غیرواسطه در ماتریس یا در فاز گازی تفاوت ناچیزی دارند. این پدیده امکان بکارگیری طیف‌های فاز گازی را برای شناسایی طیف‌های بدست آمده از ماتریس‌ها را فراهم می‌کند.

* در دماهای بسیار پایین، جایگیری ذرات منیزیم در پیوند C-X مشاهده می‌شود. چنین فرض شده که دو اتم کلر جدا می‌شود



(بصورت همزمان یا پی‌درپی) و کمپلکس از دی‌کلرو کاربن با دی‌کلرید منیزیم تشکیل می‌شود. تبدیل‌های دیگر این کمپلکس به تولید محصولات نهایی طرح مقابل انجامید:

* مطالعات نشان داد که در واکنش‌های دمای بسیار پایین، منیزیم با هالیدهای متان، شامل جایگیری ذرات منیزیم در پیوند C-X است که واکنشگر گرینیارد را پدید می‌آورد. در شرایط مشابه ذرات ساماریوم در واکنش با هالیدهای متان، متان را تولید می‌کنند. بنابراین می‌توان گفت برخلاف فلزات فشرده، رفتار منیزیم و ساماریوم در سطح نانوذرات متفاوت می‌باشند.

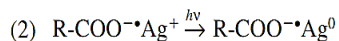
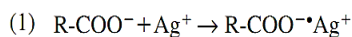
* در مورد سامانه‌های سه تایی (فلز، دی‌اکسید کربن، اتیلن)، منیزیم و ساماریوم فقط با دی‌اکسید کربن واکنش می‌دهند و گزینش پذیری زیادی در این سیستم‌ها مشاهده می‌شود. در شیمی در شرایط یکسان، ذرات فعال‌تر گزینش پذیری کمتری دارند ولی در مورد روابط غیراختصاصی میان فعالیت و گزینش پذیری وجود دارد بطوریکه فعالیت زیاد با گزینش پذیری بالا همراه است.

_ واکنش ذرات نقره با اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون

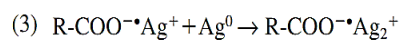
در سنتز نانوذرات فلزی از مولکول‌هایی با وزن زیاد به عنوان پایدار کننده استفاده می‌شود که با کنترل اندازه و شکل نانوذرات در حال رشد علاوه بر ایجاد پایداری به تشکیل آن‌ها کمک می‌کند.

مثال: در مورد پلی‌کربوکسیلیک اسیدهای خانواده اکریل که گروه‌های کربوکسیل دارند در واکنش با کاتیون‌های نقره می‌توان چندین

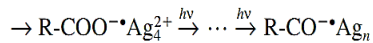
برهم‌کنش در نظر گرفت:



(۱) اتصال آن‌ها و تشکیل کمپلکس‌های قوی



(۲) کاهش سریع کاتیون‌های نقره در این کمپلکس در اثر



(۳) پایدارسازی خوشه‌ها و نانوذرات کوچک و بارداری که بتدریج در حین سنتز تشکیل

می‌شوند.

از طریق واکنش با اتم‌های نقره و کاهش‌های پی‌درپی توسط نور خوشه‌ها و نانوذرات تولید می‌شوند. یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده در این فرایند حضور گروه‌های کربوکسیل یونی در پلیمر است. با تغییر جرم مولکولی پلی‌کربوکسیلیک اسیدها و درجه یونش می‌توان تعداد گروه‌های کربوکسیل را تغییر داد.

روش‌های نظری

_ ملاحظات کلی

روش‌های پیشرفته نظری برای بررسی تغییر واکنش‌پذیری شیمیایی در نانوشیمی مورد استفاده می‌باشند. شیمی محاسباتی شامل مدلسازی مولکولی، روشهای محاسباتی و طراحی مولکول‌ها بوسیله کامپیوتر و همچنین داده‌های شیمیایی می‌باشد. شیمی محاسباتی به دو گروه تقسیم می‌شود:

* مکانیک مولکولی (MM): در آن قوانین کلاسیک فیزیک را برای هسته مولکول‌ها بدون ملاحظه سریع الکترون بکار می‌برند.

* مکانیک کوانتوم (QM): با تکیه بر معادله شرودینگر رفتار الکترون‌ها را در نظر می‌گیرند. عموماً روش‌های مکانیک کوانتومی به دو زیر گروه نیمه تجربی و غیر تجربی (اب - اینیشیو) تقسیم می‌شوند.

با ترکیب روش‌های مکانیک کوانتوم و مکانیک مولکولی می‌توان رفتار سامانه‌های نانوذرات را به خوبی بررسی کرد:

_ یکی از برنامه‌های مورد استفاده برنامه‌گوسین است که می‌توان با استفاده از آن ساختار و انرژی مولکول‌ها، انرژی مولکول‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی، انرژی پیوند و واکنش، مسیر واکنش، انرژی پتانسیل‌های الکتروستاتیک و بسیاری از ویژگی‌های سیستم‌های در حالت فاز گازی یا در محلول، در حالت پایه یا برانگیخته را بدست آورد.

_ **روش تابع چگالی چگالی الکترون (DFT):** برای محاسبه همبستگی الکترون‌ها بکار می‌روند ولی در مورد حالت‌های گذار ضعیف می‌کند، همچنین حالت برانگیخته اساساً قابل بررسی نیست. در این روش همه خواص از جمله انرژی الکترونی حالت پایه بر حسب چگالی الکترون محاسبه می‌شود.

_ **روش هارتری فاک (HF):** در این روش اثر متقابل دافعه بین الکترون‌ها در نظر گرفته نمی‌شود و بصورت یک معادله شرودینگر تغییر یافته است و با استفاده از آن می‌توان ساختار الکترونی مولکول‌ها را بدست آورد.

برای محاسبات اب - اینیشیو، ابتدا پتانسیل یک خوشه که دارای تعداد اتم‌های مشخصی است را بصورت یک جمله نظری نوشته که پارامترهای با استفاده از داده‌های تجربی بدست می‌آیند. در مرحله بعد انرژی نقاط تعیین شده محاسبه و پارامترهای ترمودینامیکی این سامانه پیش‌بینی می‌شوند.

روش‌هایی که در اصطلاح به آن‌ها روش‌های مرکب گفته می‌شود، مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی را ترکیب می‌کند (QM/MM) می‌توانند ویژگی‌های سامانه‌های بزرگ مولکولی را توصیف کنند. طی این روش‌ها از توصیف کوانتومی برای یک بخش از سامانه و اثر آن بر ناحیه مرکزی با بهره‌گیری از پتانسیل‌های تجربی و اب - اینیشیو استفاده می‌شود. اندازه بخش مرکزی را می‌توان حدود 20 تا 30 اتم در نظر گرفت. روش‌های کوانتم شیمیایی اب - اینیشیو، توصیف کیفی از ساختار و واکنش‌های زیر سامانه مورد نظر را به ما می‌دهد. در ادامه برخی از مثال‌های مرتبط با شبیه سازی خواص طیف‌ها و واکنش‌پذیری ذرات خوشه‌ای را بررسی می‌کنیم.

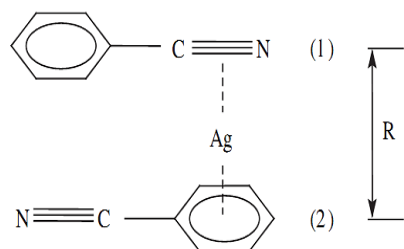
_ شبیه سازی ویژگی‌های ترکیبات بین لایه‌ای

در مورد سامانه‌های دمای پایین ماتریسی جامد که حاوی اتم‌ها، مولکول‌ها و کمپلکس‌های میان مولکولی توصیف ویژگی‌ها مشکل می‌باشد که علت آن ضعیف بودن برهم‌کنش بین ترکیبات بین لایه‌ای و ماتریس نسبت به برهم‌کنش‌های درون سامانه‌های بین لایه‌ای می‌باشد. بطور کلی شبیه سازی خواص سامانه‌ها به پتانسیل‌هایی نیاز دارد که در گستره وسیعی از برهم‌کنش‌ها معتبر باشند. معمولاً در شبیه سازی ماتریسی از یک تقریب خوشه‌ای استفاده می‌شود که شامل در نظر گرفتن مستقیم تمام ذرات درون ماتریس و مولکول بین لایه‌ای است. در مرحله بعد، این تقریب از روش‌های کوانتم شیمیایی (برای شبیه سازی خوشه‌های ناهمگن) یا شیوه‌های دینامیک مولکولی و کوانتم شیمی را ترکیب می‌کند بهره می‌برد.

شبه سازی عناصر ساختاری هم تراکمی های آلی

واکنش های فلزات واسطه با مولکول های مزدون آلی به علت احتمال کاربرد در سنتز مواد جدید مبتنی بر بلورهای مایع از جذابیت خاصی برخوردار است. هم تراکمی حاصل از 5- سیانو بی فنیل و فلز نقره یک نمونه از این مواد می باشد.

یک مولکول سیانو بی فنیل دارای دو مرکز فعال است: حلقه های آروماتیک و گروه های قطبی CN مزدوج با سامانه آروماتیک یک فلز واسطه می تواند از طریق مکانیسم های دهنده π و پذیرنده π با سیانو بی فنیل ها کمپلکس تشکیل دهند که منجر به تشکیل کمپلکس های خطی و



ساندوپیچی با ترکیب بندی های متفاوت می شود. در فاز متراکم، سیانو بی فنیل ها ساختارهای دیمری از نوع سر-دم ایجاد می کنند که فرض شده است که کمپلکس ها با وارد شدن یک اتم نقره در میان دو مولکول 5CB تشکیل گردیده است که باعث جابجا شدن فرکانس های ارتعاشی گروه CN به سمت طول موج به سمت طول موج های بلند (Red shift) می شود. انتقال الکترون از نقره به اوربیتال های ضد پیوندی CN باعث افزایش فاصله بین هسته N-C متناظر و کاهش فرکانس ارتعاشی می شود.

در سه فاصله مشخصه بین لیگاندی R، سطح پتانسیل و فرکانس های ارتعاشی بدست آمد.

پیکربندی انتقال بار: $R = 4.4 \text{ \AA}$

پیکربندی خنثی: $R = 4.8 \text{ \AA}$

نقطه بحرانی انتقال الکترون: $R = 4.4 \text{ \AA}$

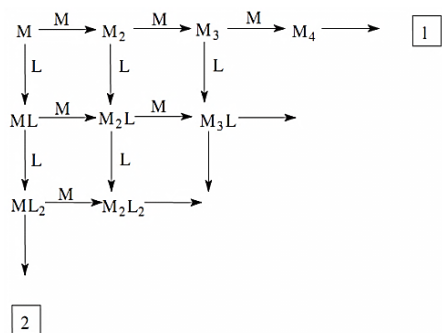
با ترکیب کردن داده های تجربی با نتایج شبه سازی های نظری و توسعه روش های جدید سنتز و پایدار کردن ذرات و نیز کنترل اندازه ذرات می توان مسائل چالش انگیز نانوشیمی را حل کرد یعنی اینکه تعداد اتم های نانوذرات فلزی، دما، ماهیت لیگاند پایدار کننده و فرایندهای خودآرایی چگونه بر واکنش پذیری شیمیایی و گزینش پذیری نانوسامانه ها اثر می گذارد.

فصل 5

نانوراکتورهای شیمیایی

ملاحظات کلی

فعالیت بالای خوشه ها و نانوذرات فلزی ناشی از انرژی بالای ذخیره شده در پیوندهای شیمیایی آنهاست. خوشه ها و ذرات فلزی به دو دسته آزاد یا پیوند نشده و مجزا یا حل شده تقسیم می شوند، این ذرات بصورت ذاتی دارای پایداری و فعالیت زیادی می باشند. تبدیل ذرات



اولیه به محصولات زمانی اتفاق می افتد که اصطلاحاً انرژی فعالسازی (E) نامیده می شود غلبه کنیم. در مورد واکنش های دمای پایین که با استفاده از روش جداسازی ماتریسی انجام می شوند، می توان طرح مقابل را در نظر گرفت که شامل واکنش های موازی و پی در پی می باشند و در نهایت به تولید خوشه ها، کمپلکس ها و ترکیبات آلی فلزی منجر می شوند. واکنش های فاز گازی نیز به روش مشابهی تشکیل می شوند که در آن با افزایش تعداد اتم ها یک هسته فلزی تشکیل می شود. سامانه های حاصل از M+L غیر تعادلی می باشند.

$$K e^{-E_a/RT} = R$$

در مورد واکنش‌های دمای پایین بر اساس نظریه آرنیوس؛ با کاهش دما باید سرعت واکنش کم شود.

در حالی که در مورد واکنش‌های دمای پایین می‌توان از دمای پایین برای پایدارسازی ذرات فعال و محصولات بر هم کنش آن‌ها با لیگاند استفاده کرد. مزایای هم تراکمی دمای پایین عبارتند از:

* انتخاب نامحدود فلزات

* عدم وجود ناخالصی‌ها مانند یون‌ها و محصولات واکنش‌های اکسایش - کاهش

* امکان مطالعه اتم‌ها و خوشه‌های کوچک در ماتریس‌های بی‌اثر و واکنش‌های آن‌ها در در ماتریس‌های فعال

بنابراین می‌توان گفت چون در دمای پایین بعلت کاهش برهم‌کنش بین نانوذرات با نانوشیمی حقیقی سروکار داریم و می‌توانیم خواص یک نانوذره مجزا را بررسی کنیم. در محدوده دمایی 4 تا 10 درجه کلون از طریق 1000 بار رقیق کردن، ذرات پایداری حاصل می‌شود. از روش جداسازی ماتریسی برای پایدارسازی اتم‌ها، خوشه‌های کوچک و رادیکال‌های آزاد (مانند OH، NH₂ و CH₃) استفاده نمود.

اگر دو واکنش داشته باشیم که در دمای اتاق تفاوت انرژی فعالسازی 1kcal داشته باشند در صورت انجام واکنش در دمای اتاق سرعت یکسانی را نشان می‌دهند؛ در حالی که در واکنش دمای پایین سرعت متفاوتی خواهند داشت. در شیمی دمای پایین به این پدیده "انتخاب انرژی" گویند. اندازه ذرات در نانوشیمی حالت و فعالیت شیمیایی نانوذرات یک سامانه را کنترل می‌کند. فعالیت شیمیایی در مورد نانوذرات بصورت زیر کاهش می‌یابد: فلز حجیم > توده > نانوذرات > خوشه‌های اولیگومری > اتم آزاد فلزی

اتم‌ها و خوشه‌های کوچک فلزی بیشترین فعالیت را از خود نشان می‌دهند. در صورت افزایش اندازه گونه‌های واکنش‌پذیر تعداد اتم‌های سطحی فعال کم می‌شود. بنابراین می‌توان می‌گفت در مورد خوشه‌ها، دیمرها و تریمرها نسبت به خوشه‌های بزرگتر فعالیت بیشتری دارند. از طریق کنترل شرایط زیر می‌توان فعالیت را کنترل کرد:

* دمای بستر: هر چه دمای بستر کمتر باشد، برهم‌کنش بین نانوذرات کمتر شده و امکان تشکیل گونه‌های پر انرژی کمتر می‌شود.

* نسبت فلز به لیگاند

* سرعت گرمادهی نمونه

* افزایش سرعت تراکم اجزا: اثر سرعت تراکم اجزا بر خواص لالیه‌های هم‌تراکمی دمای پایین پیچیده است. طول عمر گونه‌های بسیار فعال (اتم‌های فلزی، دیمرها یا تریمرها) طی هم‌تراکمی روی سطح با سرعت هم‌تراکمی رابطه معکوس دارد و به ماهیت فرایندهای آسایش بستگی دارد. فرایندهای آسایش به دمای سطح بستگی دارد.

شدت پرتو ذره، تعداد برخوردهای مولکول با همدیگر و با سطح، خواص واکنشگرها و دمای سطح مسیر واکنش را کنترل می‌کند. در مورد فازهای گازی از روش تفکیک ماتریسی استفاده می‌شود. اساس این روش، تراکم ماده در شرایطی است که از انجام هر نوع واکنش ممانعت می‌شود. در دمای پایین در صورت استفاده از ماتریس از پدیده نفوذ جلوگیری شده و ذرات فعال، بی‌حرکت و پایدار شده و در ماتریسی که نمی‌توانند با آن واکنش دهند منجمد می‌شوند. برای مطالعه نانوذرات در روش جداسازی ماتریسی از IR و UV استفاده می‌شود، بنابراین ماتریس مورد استفاده باید چندین شرط داشته باشد:

* سختی: یعنی باید از نوآرایی و تجمع نانوذرات جلوگیری شود.

* خنثی بودن: یعنی با نانوذرات واکنش دهد.

* شفافیت نوری که بتوان با استفاده از روش‌های طیفی تراکم سیستم را بررسی کرد.

مهمترین گازهای بی‌اثر مورد استفاده گازهای Ar، Ne، Kr و Xe است، همچنین NaCl، KCl، CaF₂ و CsI به عنوان بستر بکار می‌روند. در مورد واکنش‌های دمای پایین در صورت برهم‌کنش بین لیگاند و هسته‌های فلزی، کمپلکس هسته - لیگاند تشکیل می‌شود. پایداری کمپلکس به استحکام برهم‌کنش بین لیگاندها و اتم‌های سطحی هسته بستگی دارد. همچنین برای پایدارسازی کمپلکس‌ها می‌توان از

پایدارکننده استفاده نمود که درخت‌سان‌های آلی آبدوست بهترین گزینه می‌باشند. در مورد واکنش‌ها در ماتریس‌های فعال و بی‌اثر، باید یک رابطه بین یک واکنش و تعداد اتم‌های موجود در ذره و را مطرح نمود. در ادامه مبحث شیمی نانوراکتورها را بر اساس عناصر جدول تناوبی بررسی می‌کنیم.

عناصر قلیایی و قلیایی خاکی

فلزات قلیایی می‌توانند به عنوان واکنشگرهای کاهش ترکیبات هالیدی فلزات مورد استفاده باشند. در بین فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، نانوذرات منیزیم به دلایل زیر بیشتر مورد توجه می‌باشند:

*منیزیم به آسانی و بدون هیچ گونه ناخالصی تبخیر می‌شود، زیرا دمای ذوب ناخالصی‌ها بالاتر است.

*طیف‌های گازی آن‌ها بخوبی مورد توجه می‌باشند.

*ترکیبات آلی منیزیم به عنوان واکنشگرهای گرینیارد مورد استفاده اند.

*اتم‌ها و خوشه‌های کوچک منیزیم با روش‌های کوانتومی اب - اینیشیو می‌توان شبیه سازی کرد.

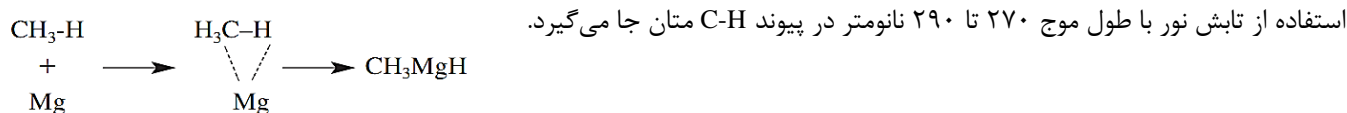
*واکنشگرهای گرینیارد سنتز شده در دمای پایین در حضور منیزیم باعث تولید هیدروکربن‌ها می‌شوند، در حالی که در شرایط عادی در واکنش با استون، الکل‌های نوع سوم را تولید می‌کنند.

*منیزیم یکی از اجزاء آلیاژها می‌باشند.

در مورد کلسیم در ماتریس‌هایی از گازهای بی‌اثر، در صورت افزایش دما پایداری کمپلکس‌ها به ماهیت گاز بی‌اثر بستگی داشته و با افزایش قطبش پذیری گازهای بی‌اثر، کمپلکس‌های پایدار سنتز می‌شوند.

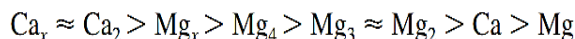
واکنش‌های زیادی با مشارکت ذرات منیزیم انجام می‌شوند.

مثال: برهم‌کنش منیزیم با متان و استیلن. اتم‌های تنها در حالت برانگیخته خود در هم‌تراکی دمای پایین با متان واکنش می‌دهند. با



با استفاده از واکنش‌های دمای پایین می‌توان فعالیت نانوذرات قلیایی خاکی را در

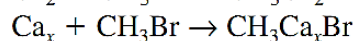
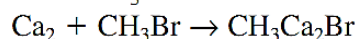
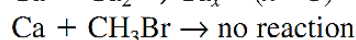
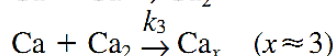
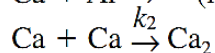
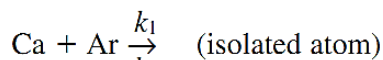
ماتریس آرگون بررسی کرد. فعالیت منیزیم و کلسیم در واکنش با پلی‌هالیدهایی از نوع CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) بصورت زیر می‌باشد:



اتم‌های منیزیم دارای کمترین فعالیت می‌باشند. فعالیت پلی‌هالیدهای متان بصورت $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$

می‌باشد. همچنین فرض شده است که خوشه‌های بجای اتم‌های منیزیم در پیوند کربن - هالوژن جای گرفته اند. مکانیسم در نظر گرفته

شده بصورت $\text{Mg}_2 + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow [\text{Mg}^+\text{CH}_3\text{Br}^-] \rightarrow \text{CH}_3\text{Mg}_2\text{Br}$ می‌باشد:

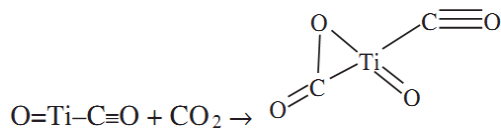
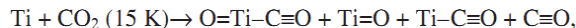


برای کلسیم واکنش‌های مقابل در نظر گرفته شده:

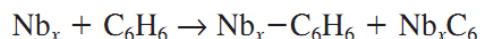
عامل مؤثر در این واکنش‌ها انرژی پیوندهای فلز - هالوژن تشکیل شده می‌باشد.

فلزات واسطه گروه‌های III تا VII جدول تناوبی

این گروه شامل فلزات مهمی مانند تیتانیوم، وانادیم، کروم، مولیبدن، منگنز و ... هستند. هم‌تراکی Ti و برخی از عناصر گروه‌های III تا VII باعث تولید حدواسط O-M-CO می‌شود.



مفصل‌ترین بررسی‌های فاز گازی در مورد نانوذرات Nb_x انجام شده است. برهم‌کنش بنزن با ذرات Nb_x بصورت زیر می‌باشد.



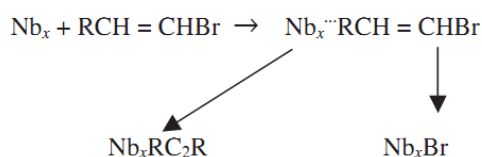
در مورد خوشه‌های Nb_4 ($x=4$) و Nb_5 ($x=5$) بیشترین واکنش پذیری مشاهده می‌شود که علت آن دلایل ترمودینامیکی و کاتالیستی می‌باشد.

مکانیسم این واکنش استفاده از الکترون‌های π حلقه بنزن است. اندازه خوشه بر گزینش پذیری تأثیر دارد.



با تغییر اثر اندازه، اثر فضایی این واکنش نیز تغییر می‌کند. برای الکیل‌برمیدهای $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ و $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ در واکنش با خوشه‌های Nb_x بررسی شده است. برهم‌کنش خوشه - لیگاند منجر به تشکیل یک کمپلکس می‌شود. این کمپلکس می‌تواند دو محصول متفاوت را بوجود آورد.

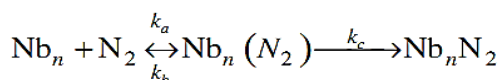
در مورد خوشه‌های کوچک نیوبیم ($x \leq 4$) بازده Nb_xBr مستقل از ماهیت الکیل‌برمید است، در حالی که در واکنش با ($x \leq 5$) بازده واکنش بصورت چشمگیری کاهش می‌یابد و بازده محصول $\text{Nb}_x\text{RC}_2\text{R}$ که علت آن اثرات فضایی بوده و از نزدیک شدن یک خوشه به برمید جلوگیری می‌شود و در صورت استفاده از خوشه‌هایی با اندازه بزرگتر $\text{Nb}_5, \text{Nb}_6, \text{Nb}_7$ این اثر تشدید می‌شود.



برهم‌کنش با هیدروکربن‌ها به حساسیت آن‌ها به پیوندهای اشباع نشده بستگی دارد. خوشه‌های کوچک با هیدروکربن‌های اشباع واکنش نمی‌دهند بلکه از آلکن‌ها و دی‌ان‌ها هیدروژن زدایی می‌کنند.

در مورد واکنش خوشه‌های نیوبیم (Nb_x) با بنزن اگر ($x=1-3$) باشد، کمپلکس $\text{Nb}_x-\text{C}_6\text{H}_6$ و برای خوشه‌ها بزرگتر ($x=4-9$) بنزن هیدروژن زدایی می‌شود و پیوندهای Nb-C تشکیل می‌شود. در مورد خوشه‌های $\text{Nb}_5, \text{Nb}_6, \text{Nb}_7, \text{Nb}_9$ و Nb_{11} تبدیل C_6H_6 به C_6 اتفاق می‌افتد.

با افزایش اندازه ذره پتانسیل یونش کاهش می‌یابد اما سطح ذرات درشت تر از پتانسیل یونی پایدارکننده کمتری برخوردار است، بنابراین خوشه‌های بزرگتر باید واکنش پذیری کمتری داشته باشند اما در واکنش خوشه‌های نیوبیم با نیتروژن این وابستگی مشاهده نمی‌شود و خوشه‌های درشت تر فعالیت بیشتری دارند، بنابراین برای نیوبیم باید پتانسیلی را در نظر گرفت که شعاع خوشه و قطبش پذیری آنرا به



حساب بیاورد.

_ گروه VIII عناصر واسطه

گروه VIII عناصر واسطه از آهن، کبالت، نیکل، روتنیم، رودیم، پالادیم، اسمیم، ایریدیم و پلاتین تشکیل شده است. روش‌های هم‌تراکمی دمای پایین بخارهای فلزات و لیگاندهای گوناگون باعث توسعه روش‌های جدید در شیمی ترکیبات آلی فلزات شده است. در صورت گرم کردن این هم‌تراکمی‌ها، مهاجرت اتم‌ها، تشکیل خوشه‌ها و نانوذرات اتفاق می‌افتد. از طریق انتخاب یک ماده مناسب به عنوان ماتریس (مانند زنون، هیدروکربن‌ها و ترکیبات آروماتیک) و کنترل شرایط گرمادهی می‌توان اندازه نانوذرات را کنترل کرد؛ این روش برای سنتز سامانه‌های کاتالیستی و دو فلزی کاربرد زیادی دارد.

مثال: وابستگی واکنش Fe_n با H_2 به اندازه و شرایط گرمادهی بررسی شده است، در این واکنش:

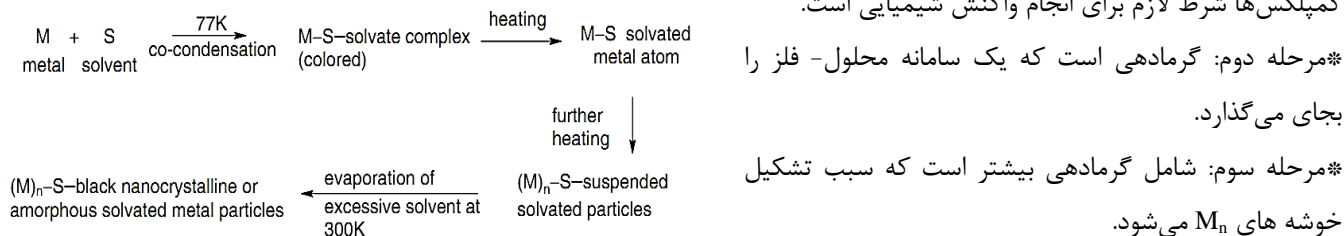
افزایش دمای جریان خوشه - هلیوم سبب کاهش فعالیت ذره می‌شود که علت آن رشد خوشه تحت کنترل سینتیکی است که باعث تشکیل خوشه‌های فعال‌تر می‌شود. تحت شرایط گرمادهی یک خوشه می‌تواند شکل دیگری بخود بگیرد یا به ساختار پایدارتری به لحاظ ترمودینامیکی تبدیل شوند که فعالیت کمتری دارند.

سنتز شیمیایی نانوذرات و نانومواد با شکل‌های کنترل شده از اهمیت زیادی برخوردار است. یک نمونه از آن سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با اندازه‌ای کمتر از ۲۰ نانومتر است که با استفاده از امواج فراصوت سنتز می‌شود.

بررسی واکنش‌های دمای پایین عناصر این گروه نشان می‌دهد که تنها در دماهای فوق‌العاده پایین (4 تا 10k) در حد واسطه‌های بی‌اثر مانند آرگون می‌توان خوشه‌های بدن لیگاند را سنتز کرد. برخلاف فاز گازی ما در فاز مایع با ذرات حلال پوشیده ای سو کار داریم که بصورت طبیعی بر فعالیت شیمیایی اثر می‌گذارند، درحالی که مواد واقعی بصورت سامانه‌های جامد و مایع ظاهر می‌شوند. از این رو توجه دانشمندان به خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات فلزی در فازهای جامد و مایع معطوف است.

طرح کلی برای سنتز ذرات فلزی حلال پوشیده در حدواسطه‌های آلی بصورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

*مرحله نخست: هم‌تراکمی در 77k است که معمولاً "کمپلکسی با حلال پوشی کم ایجاد می‌شود. این کمپلکس بعلت فرایند انتقال بار رنگی می‌باشد. با تبدیل شدن سامانه‌های دو جزئی به یک سامانه یک جزئی، در این سیستم‌ها محدودیت نفوذی برطرف می‌شود. تشکیل این کمپلکس‌ها شرط لازم برای انجام واکنش شیمیایی است.



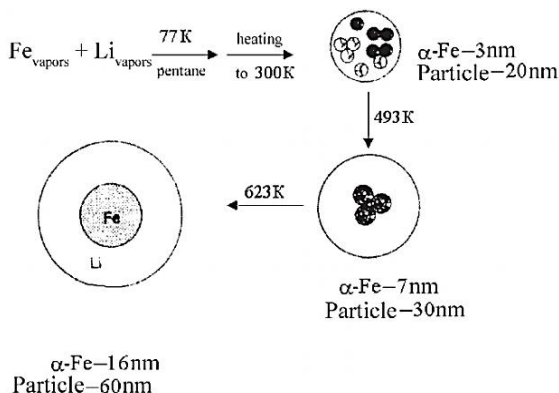
* مرحله چهارم: حذف حلال و تولید سامانه M_n - حلال است که می‌تواند بی‌شکل یا بلوری باشد.

مرحله یک تا سه اغلب با واکنش خوشه‌های فلزی با حلال همراه است. اندازه نهایی ذره و حالت آن (بی‌شکل یا بلوری بودن) به غلظت فلز، فعالیت حلال و شرایط گرمادهی بستگی دارد.

در مورد فلزات VIII ($M = Ru, Os, Rh$) واکنش‌های افزایشی اکسایشی مشاهده می‌شود. بنابراین واکنش‌هایی مانند $M + CH_4 \rightarrow [M-H-CH_3] \rightarrow CH_3MH$ در 10k و در ماتریس آرگون به آسانی و بدون انرژی فعالسازی انجام می‌شود. هر چه سرعت تبخیر فلز بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.

نمونه دیگری از واکنشگاه‌های شیمیایی مایسل‌ها می‌باشند که در آن از سورفاکتنت‌ها استفاده می‌شود.

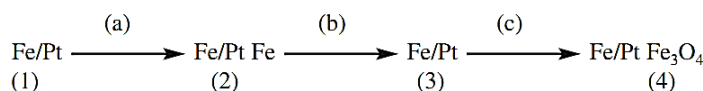
مثال: سنتز نانوذرات میله‌ای کبالت با استفاده از تولوئن و سورفاکتنت



ذرات خاص با استفاده از حلال‌های آلی و دو فلز متفاوت بدست آمدند.
مثال: بخارهای لیتیم و آهن در پنتان سرد در دمای 77k بدام افتادند. گرم کردن سبب تجمع بیشتر اتم‌ها و تشکیل خوشه‌های Fe - Li می‌شود. از طریق کنترل سینتیکی و سرعت رشد خوشه‌ها در پنتان سرد مایع، باعث تشکیل بلورهای سه نانومتری α -Fe می‌شود که با لیتیم غیر بلوری احاطه می‌شوند. از طریق گرم کردن ساختار ترکیبی هسته - لایه ایجاد می‌شوند. در این ساختارها، هسته شامل بلورهای α -Fe و لایه شامل لیتیم فلزی یا اکسید آن می‌باشد.

با انتخاب شرایط مختلف گرمادهی و اکسایش، اندازه بلورهای α -Fe را کنترل می‌کنیم. نانوذرات دو فلزی کاربردهای زیادی دارند. به عنوان مثال نانوذرات فلزی FePt به علت کاربرد در واحدهای ذخیره حافظه و به عنوان مگنت‌های دائمی با عملکرد بالا بسیار مورد توجه می‌باشند. این نانوذرات در یک مرحله سنتز کرد:

در مرحله (a): اتم‌های Fe بیشتری بر روی هسته سرشار از Pt پوشش داده شده‌اند تا نانوذرات (2) حاصل شوند.
 در مرحله (b): نفوذ بین فازی رخ می‌دهد. قرار گرفتن این ذرات در معرض هوا باعث پدیدار شدن سامانه (4) می‌شود.



سنتز ذرات فلزی و رسوب گذاری آن‌ها بر روی بسترهای جامد کاربرد قابل ملاحظه‌ای دارند.

زیر گروه‌های مس و روی

فلزاتی مانند Cu, Ag, Au, Zn, Co, Cd و Hg به علت توانایی تشکیل مؤثر و آسان خوشه‌ها در حالت ظرفیتی صفر بسیار مورد توجه می‌باشند و می‌توان در حدواسطها و محیط‌های گوناگون با آن‌ها کار کرد و با استفاده از آن‌ها سیستم‌های کلوئیدی را بوجود آورد. (به مخلوط دو ماده که یکی از آن‌ها بطور یکنواخت در ماده دوم پخش یا disperse شده باشد سیستم کلوئیدی گویند. ایده سرما فتوشیمیایی برای اولین بار در مورد اتم‌های نقره مطرح شد.

اتم‌های نقره جدا شده در ماتریس گازهای بی‌اثر به آسانی متبلور شدند و باعث تشکیل Ag_2, Ag_3, Ag_4, Ag_5 و ... شدند. در اثر تابش نور و برانگیخته شدن اتم‌ها توسط نور، انرژی آن‌ها به ماتریس منتقل می‌شود و ماتریس در اثر آسایش اتم‌های نقره به حالت پایه گرم می‌شود. گرم شدن ماتریس باعث نرم شدن آن می‌شود و تحرک اتمی و تشکیل خوشه‌ها تشدید می‌شود، در نتیجه می‌توان گفت در اثر تابش نور، Ag_3 یک اتم نقره را جذب می‌کند و به Ag_4 تبدیل می‌شود. البته Ag_3 می‌تواند به Ag_2 و Ag_1 نیز تبدیل شود.

مطالعه طیفی این نانوذرات نشان می‌دهد که توزیع انرژی روی اتم‌ها یکنواخت نیست و احتمالاً واکنش پذیری متفاوتی را برای خوشه‌های دارای اندازه‌های مختلف مشاهده می‌کنیم. فلزات واسطه برای مطالعه تشکیل یک ساختار در اثر افزایش اندازه ذره جالب می‌باشند. در مورد عناصر واسطه الکترون‌های 3d و الکترون‌های 4d نامستقر می‌باشند. الکترون‌های تراز 3d چون سطح انرژی پایین تری دارند، خواص خوشه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند بطوریکه الکترون‌های این تراز می‌توانند باعث رسانایی در مورد مس شوند و در خوشه‌های مس الکترون‌های 4d نامستقر بوده و باعث تغییرات وابسته به اندازه ذره می‌شوند. مطالعه خوشه‌های بدون لیگاند، وجود لایه‌های الکترونی بسته را نشان می‌دهند.

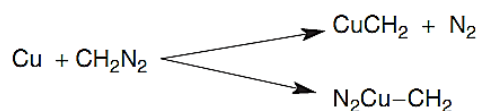
این وضعیت برای ذرات کروی ($M_n(n=2, 8, 18, 34, 40, \dots)$ وجود دارد. این خوشه‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر و به نسبت فراوانتر

می‌باشند همچنین انرژی یونش بالاتر، الکترون خواهی ضعیف و واکنش پذیری اندکی را نشان می‌دهند. روش‌های هم‌تراکی دمای پایین برای سنتز نانوذرات کلئیدی نیز مناسب است. از طریق گرم کردن هم‌تراکی‌های ناشی از ترکیب طلا با استون، تتراهیدروفوران، تری متیل آمین، دی متیل فرمالین و دی متیل سولفوکساید نانوذرات طلا با اندازه 6nm سنتز شدند.

محلول‌های کلئیدی را می‌توان کندوپاش (Sputtering) کرد. (در این فرایند با استفاده از ذرات پراثری و در نتیجه برخورد این ذرات اتم‌های سطح ماده مورد نظر به بیرون پرتاب می‌شوند)

یکی از روش‌های تهیه نانوذرات کلئیدی استفاده از برهم‌کنش‌های مهمان - میزبان (Host-Guest) می‌باشد. در این روش ماده مورد نظر را در یک حلال حل کرده، سپس با اضافه کردن حلال دوم را که مورد نظر در آن حل نمی‌شود، می‌توان نانوذرات کلئیدی را سنتز کرد. در این روش در صورت استفاده از پایدارکننده، پایداری نانوذرات برای مدت طولانی حفظ می‌شود.

مثال: سنتز نانوذرات طلا با اندازه 3.4 ± 0.7 nm با استفاده تیول محلول در آب و تری اتیلن گلیکول منو متیل اتر از دیگر واکنش‌های عناصر این زیر گروه، واکنش مس با دی‌آزومتان در 12k در ماتریس آرگون است که دو محصول ایجاد می‌شود.

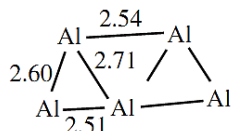


نانوذرات اکسید روی برای کاربردهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مناسب می‌باشند. نانو ساختارهای مبتنی بر طلا و نقره کاربردهای زیادی در اپتیک، کاتالیزگری، اپتوالکترونیک و الکترونیک، حسگرهای شیمیایی و زیستی اشاره کرد.

زیرگروه‌های بور و آرسنیک

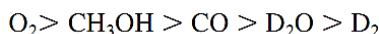
زیرگروه‌های بور شامل B, Al, Ga, In و Tl می‌باشد. در بین این عناصر آلومینیم بصورت گسترده‌تری بررسی شده است. با توجه به این که خوشه‌های بدون لیگاند را نمی‌توان در مقادیر مناسب برای بررسی‌های آزمایشگاهی تهیه نمود. علاوه بر این ذرات کوچک بصورت نیمه پایدار می‌باشند. بررسی تابع چگالی ذرات خنثی و باردار Al_n ($n \leq 15$) نشان داد که:

* ذرات دارای کمتر از شش اتم ساختارهای دو بعدی دارند، در حالی که ذرات حاوی بیش از شش اتم ساختارهای سه بعدی دارند.
* تغییرات شکل هندسی با تبدیل‌های متناظر در ساختار الکترونی و به عبارت بهتر با غلظت الکترون‌های S و P در HOMO همراه است.
* انرژی اتصال با افزایش اندازه ذره بصورت یکنواخت تغییر می‌کند، با این حال Al_7^+ , Al_7^- , Al_{11}^- و Al_{13}^- در مقایسه با همسایگان خود پایدارند. این پدیده را به حضور حالت‌های ظرفیتی مختلط نسبت می‌دهند.

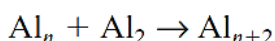
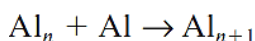


خوشه‌های Al_5^- و Al_5 ساختار مسطح C_{2v} دارد.

واکنش پذیری خوشه‌های آلومینیم با مولکول‌های O_2 , CH_3OH , CO , D_2O و D_2 مورد بررسی قرار گرفته است. واکنش پذیری ذرات به این صورت کاهش می‌یابد.



متان با هیچ یک از ذرات آلومینیم واکنش نمی‌دهد. تمام واکنش‌ها شامل جذب شیمیایی مولکول‌ها می‌باشند. واکنش پذیری ذرات بر اساس واکنش‌های رشد خوشه در نظر گرفته شده است.



یکی از روش‌های مناسب برای سنتز نانوذرات آلومینیم روش افشانه شناور می‌باشد که در آن یک قطره کوچک فلزی در میدانی با فرکانس بالا و جریانی از گاز بی‌اثر تبخیر می‌شود. مزیت این روش این است که از طریق تغییر فشار گاز بی‌اثر و سرعت جریان آن می‌توان اندازه ذرات را کنترل کرد و چون قطره با ناخالصی‌ها در تماس نیست، نانوذرات خالص سنتز می‌شوند. دیگر عناصر گروه شامل As، Sb و Bi است که می‌تواند نیمه رساناهای نانومتری ایجاد کنند.

مجموعه‌های حاوی نانوذرات

برای سنتز نانوذرات از شیوه‌های تراکم استفاده می‌شود که این فرایند با تشکیل نانوذرات از اتم‌های فلزی جداگانه شروع می‌شود و می‌توان آن را بصورت خودآرایی (Self-Organization) یا خود تجمعی (خودسامانی) (Self-Assembly) در نظر گرفت.

خودسامانی: فرایندی است خودبخود که طی آن اتم‌ها بصورت منظم و سازمان یافته در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. بنابراین می‌تواند ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشند. نیروهای قابل استفاده در آن پیوندهای هیدروژنی و نیروهای الکترواستاتیکی می‌باشد که در مقایسه با پدیده خودآرایی قوی تر می‌باشد.

کاربردهای متنوع نانوذرات فلزی و نیمه رساناها بستگی به خواص شیمیایی سطح آن دارد. در مورد ذرات 2 نانومتری بیش از نیمی از اتم‌ها به سطح تعلق دارند و می‌توانند رفتار و ویژگی‌های نانوبلورها را تحت تأثیر قرار دهند.

از طریق تغییر ماهیت لیگاندهایی که با نانوذرات برهم‌کنش دارند می‌توان سنتز، پایداری و واکنش پذیری شیمیایی آن‌ها را کنترل نمود. لیگاندهای سطحی در عین حال که از تجمع نانوذرات جلوگیری می‌کنند پراکندگی نانوذرات را در حلال‌های مختلف تسهیل می‌کنند، این نکته از نظر کاربردهای بیولوژیکی در مورد محلول‌های آبی اهمیت دارد.

لیگاندهای سطحی دارای گروه‌های عاملی مناسب، به عنوان واحدهای پل ساز برای جفت کردن مولکول‌ها یا ابرمولکول‌ها در یک نانوبلور بکار برده می‌شوند. این پدیده به تشکیل و توسعه مواد مرکب جدید منجر می‌شود.

خودسامانی ابرشبکه‌های دو یا سه بعدی به ماهیت بستر بستگی دارد و توسط برهم‌کنش‌های اندروالسی ذره - ذره و ذره - بستر کنترل می‌شود.

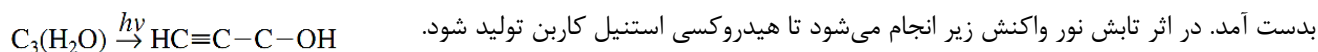
حلال‌های آلی برای سنتز نانوذرات ترجیح داده می‌شوند. این حلال‌ها خاصیت پایدارکنندگی دارند و می‌توانند از طریق گروه‌های قطبی به سطح نانوبلورهای در حال رشد پیوند داده و با گونه‌ای موجود در محلول تشکیل کمپلکس بدهند و از این طریق واکنش پذیری شیمیایی و نفوذ به سطح ذره در حال رشد را کنترل می‌کنند.

فرایندهای منجر به سنتز نانوذرات به دما، انرژی سطحی یک نانوبلور، غلظت، اندازه ذرات آزاد در محلول و نسبت سطح به حجم یک ذره وابسته است. تشکیل نانوذرات از اتم‌های آزاد فلزی و خودآرایی آن‌ها به یک سامانه قابل استفاده نقش مهمی در ساخت نانوراکتورهای شیمیایی ایفا می‌کند. آرایش نانوسامانه‌ها با اثر متقابل فرایندهای تجمع و تکه تکه شدن کنترل می‌شود.

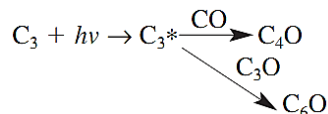
فصل ۶ گروه کربن

ذرات ریز کربن و سیلیکون

یک مثال از واکنش‌های شامل کربن واکنش یک ذره ساخته شده از سه اتم کربن و آب است که در دمای 10k با روش جداسازی ماتریسی



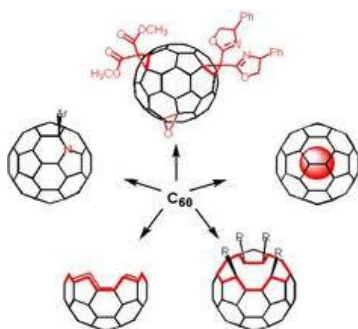
برهم کنش‌های بخارهای کربنی با مونوکسید کربن در ماتریس‌ها مولکول‌های C_4O و C_6O را تولید می‌کند. این فرایند طی پدیده نورکافت اتفاق می‌افتد و مولکول‌های C_3 می‌توانند با CO و C_3O واکنش دهند.



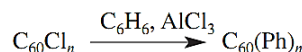
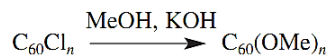
در واکنش اکسیژن با خوشه‌های سیلیکونی، خوشه‌ها در مقایسه با سیلیکون فشرده فعالیت کمتری از خود نشان می‌دهند. خوشه‌های کوچک در واکنش با اکسیژن Si_{n-2}^+ و دو مولکول اضافی اکسید سیلیکون تولید می‌کنند. خوشه‌های بزرگتر، محصولات افزایشی مانند Si_nO_2^+ را تشکیل می‌دهند. فعالیت کم خوشه‌ها در مقایسه با سیلیکون فشرده بدلیل حضور مکان‌های فعال در سیلیکون فشرده است، این رفتار مشابه فولرین‌ها است که در آن فعالیت خوشه‌ها نسبت به سطوح فشرده کمتر است.

فولرین‌ها

فولرین‌ها در اواسط 1980 کشف شدند. یک فولرین کلاسیک شامل 60 اتم کربن با ساختار کروی است و در آن حلقه‌های شش عضوی توسط حلقه‌های پنج عضوی به یکدیگر پیوند زده شدند. فولرین‌های کربنی آلروتروپی از گرافیت و الماس می‌باشند.



ساده‌ترین ترکیب فولرین با هیدروژن C_{60}H_2 می‌باشد. مشتقات کلردار و فلئوئردار فولرین‌ها سنتز شده است.



همچنین می‌توان ذرات فلزی را درون فولرین‌ها قرار داد که آنرا با علامت M@C_n نشان می‌دهند و برای اتم‌های فلزی خارجی از علامت MC_n استفاده می‌شود. فولرین‌ها علاوه بر این که می‌توانند به عنوان ترکیبات ابررسانا بکار روند برای تولید موادی که از لحاظ ضریب کشسانی و سختی بهتر از الماس باشند کاربرد دارند.

علاوه بر جایگیری فلزات درون حفره‌های قفس‌های فولرین C_{60} ، گازهای بی‌اثر و مولکول‌های کوچک را نیز می‌توان در دما و فشار بالا (650°C, 3000atm) در درون فولرین‌ها قرار داد. زمانی که فولرین باردار باشد قابلیت انحلال آن در آب افزایش می‌یابد.

نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی هم محور چند دیواره و تک دیواره در اثر لوله شدن نوارهایی از صفحات گرافیت ایجاد می‌شوند و به تولید استوانه‌های بدون درز منجر می‌شود. قطر داخلی نانولوله‌های کربنی از 0.4 تا چند نانومتر متغیر است و مواد خارجی می‌توانند به فضای داخلی

نانولوله‌ها وارد شوند. لوله‌های تک دیواره عیب و نقص کمتری دارند و می‌توان از طریق گرمادهی در دماهای بالا و اتمسفرهای بی‌اثر نانولوله‌های بدون نقص را سنتز کرد.

روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی

*روش اول: تبخیر تخلیه قوس الکتریکی گرافیت در جریانی از گاز بی‌اثر. (روش قوس الکتریکی شامل تبخیر یک هدف گرافیتی در کوره داغ می‌باشد)

مثال: سنتز نانولوله‌های تک دیواره با قطر 0.79nm در حضور CeO_2 و نیکل

*روش دوم: در شعله متان و روی یک سیم Ni-Cr می‌توان نانولوله‌هایی با قطر 20 تا 60nm سنتز کرد.

* روش سوم: گرماکافت آئروسول تهیه شده از محلول بنزن و فروسن در دمای 800-950 درجه سانتی‌گراد برای سنتز نانولوله‌های کربنی چند دیواره

*روش چهارم: استفاده از محلول هیدروکربن‌ها و کاتالیزورها

برای حذف ناخالصی‌های ایجاد شده در سنتز نانولوله‌های کربنی، از اسیدها به عنوان اکسنده استفاده می‌شود. روش کامل‌تر برای حذف ناخالصی‌ها شامل دو فرایند است: اکسایش و غیرفعالسازی اکسید فلزی

در فرایند اکسایش پوشش روی یک کاتالیزور فلزی که شامل یک ماده کربنی غیر نانوله‌ای است با اکسیژن ترکیب شده و به دی‌اکسیدکربن تولید می‌شود و فلز به اکسید تبدیل می‌شود. در مرحله بعدی، اکسید فلز با $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ یا SF_6 غیرفعال شده تا از دخالت اکسید فلزی در اکسایش نانولوله‌های کربنی جلوگیری شود. از طریق جایگیری ذرات خارجی در فضای درون لوله‌ها و استفاده از نانولوله‌ها به عنوان ماتریس می‌توان جذب‌کننده‌ها، حسگرها و کاتالیزورها را سنتز کرد. فضای خالی نانولوله‌های کربنی نسبت به حفره‌های داخلی در فولرین بیشتر است.

پر کردن لوله‌ها

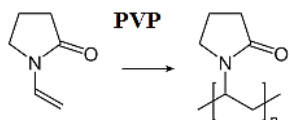
پر کردن نانولوله‌های کربنی یا در حین سنتز انجام می‌شود یا پس از آن. مناسب‌ترین مواد برای پر کردن موادی هستند که از انسداد لوله‌ها جلوگیری کنند. فضای داخلی لوله‌ها با واسطه‌های مایع (بوژه اکسیدهای ذوب شده فلزات مختلف) پر می‌شود. موادی که در کانال‌های نانولوله‌های کربنی قرار می‌گیرند، می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی شرکت کنند. همچنین فضای داخلی لوله‌ها را توسط رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز گازی و یا با بکار بردن ترکیبات فلزی پر کرد. نانولوله‌هایی که فولرین C_{60} و C_{70} پر شده، به عنوان مواد نانوکامپوزیت مورد توجه اند.

پیوند زدن گروه‌های عاملی، لوله‌ها در نقش ماتریس‌ها

قرار دادن گروه‌های عاملی گوناگون بر روی دیواره لوله‌ها می‌تواند نقش مهمی در نانوشیمی نانولوله‌های کربنی داشته باشد. از طریق قرار دادن طولانی مدت لوله‌ها در اسیدها، گروه‌های عاملی بر روی نانولوله‌ها قرار می‌گیرند. همچنین حذف گروه‌های عاملی از طریق حرارت دادن تا دمای بیش از 623k از دیواره لوله‌ها امکان‌پذیر است.

نانولوله‌های تک دیواره را می‌توان با پلی‌مرهای پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP) پوشاند و یا در ابراسیدها

قرار داد تا پروتون دار شوند.



کاهش نانولوله‌های کربنی تک دیواره با فلزات قلبیایی، نمک‌های پلی‌الکترولیت قابل انحلال در حلال‌های آلی قطبی را تولید می‌کند. برای اتصال گروه‌های عاملی بهترین نتایج در مورد گازهای H_2 , N_2 , O_2 و مخلوطی از گازهای H_2 و N_2 بدست آمد که از روش تخلیه الکتریکی استفاده شد.

جایگیری اتم‌ها و مولکول‌ها در لوله‌های چند دیواره

جایگیری اتم‌ها در مورد لوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره متفاوت است.

- * در لوله‌های تک دیواره، ذرات بین لایه‌های مجزا آرایش می‌یابند.
- * در لوله‌های چند دیواره، ذرات به فضای خالی بین لوله‌های دسته‌ها نفوذ می‌کنند.

جایگیری در نانولوله‌ها با فرایندهای مشابه در مورد فولرین متفاوت است. فولرین‌هایی مانند C_{60} تنها با الکترون‌دهنده‌ها کمپلکس انتقال بار تشکیل می‌دهند، در حالی که نانولوله‌های کربنی تک دیواره با دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی برهم‌کنش دارند. جذب گازها بوسیله نانولوله‌ها می‌تواند بر روی دیواره داخلی و خارجی و نیز فضای میان لوله‌ها انجام می‌شود.

مثال: جذب سطحی نیتروژن روی لوله‌های چند دیواره نشان داد که جذب سطحی هم بر روی دیواره داخلی و هم دیواره خارجی اتفاق می‌افتد و جذب سطحی در مورد سطوح خارجی 5 برابر سطوح داخلی می‌باشد.

فصل ۷

اثرات اندازه در نانو فناوری

بررسی واکنش اتم‌ها و نانوذرات عناصر جدول تناوبی نشان می‌دهد که اثرات اندازه در شیمی پدیده‌ای است که خود را در تغییرات کیفی خواص فیزیکی شیمیایی، واکنش‌پذیری آشکار می‌کند و به اتم‌ها یا مولکول‌های یک ذره بستگی دارد.

در نانوشیمی دو نوع اثر اندازه در نظر گرفته می‌شود.

- * اثر ذاتی یا داخلی: با تغییرات مشخص در خواص ذرات مجزا و مجموعه‌های تشکیل شده از خودسامانی ذرات مرتبط است.
- * اثر خارجی: پاسخی وابسته به اعمال یک میدان خارجی یا نیروهای مستقل از اثر داخلی است.

اثرات اندازه تأثیر خود را در خواصی مانند فعالیت شیمیایی، انرژی اتصال بین اتم‌ها در یک ذره و میان ذرات، ساختار بلور، نقطه ذوب و خواص نوری نشان می‌دهد.

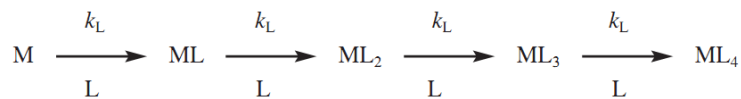
الگوی واکنش اتم‌های فلزی در ماتریس‌ها

نخستین توصیف از خوشه‌های فلزی جدا شده در ماتریس Ar توسط مونت کارلو انجام شد و مشخص شد که توده‌های فلزی در ماتریس‌ها در مقادیر زیاد تشکیل می‌شوند که از برآوردهای آماری 10 تا 1000 برابر بیشتر است. در واکنش‌های هم‌تراکمی دمایی پایین با ترکیب اتم‌ها، دیمرها و ... با لیگاندها فرایندهای پیچیده‌ای رخ می‌دهد. یک اتم فلزی یا یک مولکول لیگاند در برخورد با سطح سرد، تحرک خود را در لایه‌های بالایی هم‌تراکمی برای مدت معینی حفظ می‌کند. فرض شده است که تعداد زیادی لایه داریم (n تا لایه) که در اثر سرد کردن لایه مورد نظر به لایه‌ای تبدیل می‌شود که در آن اتم‌های فلزی و مولکول‌های لیگاند تحرک و جنبش خود را از دست می‌دهند.

برای سینتیک فرایندهای محدود به نفوذ دو ثابت k_M و k_L در نظر گرفته می‌شود.

برای توصیف رفتار سیستم می توان دو الگو در نظر گرفت: یکی الگوی خاموش شونده و دیگری الگوی حالت پایا
***الگوی خاموش شونده:** فرض می شود که همه واکنش ها در زمان τ_q انجام شده و سپس به سرعت سرد می شوند.

***الگوی حالت پایا:** فرض می شود برای طولانی مدت دائماً رسوب گذاری و سرد می شود و هنگامی که $dL/dM = dM/dt = 0$ باشد یک حالت پایا در ناحیه متحرک برقرار می شود. در دو الگو نمی توان بصورت جداگانه τ_q و k_L یا τ_q و k_M بدست آورد. در روش الگوی خاموش شونده حاصل ضرب این مقادیر وارد می شود ولی در الگوی حالت پایا k_L و k_M بر سرعت سرمایهش تقسیم می شود. در حضور مقدار اضافی لیگاند واکنش رخ داده بصورت زیر است.



عواملی مانند روش های سنتز نمونه بر توسعه روش های تحلیل واکنش اثر دارند. زمانی که از روش جداسازی ماتریسی برای نانوذرات خالص استفاده شود ممکن است ذراتی در اندازه های مختلف سنتز شوند که روی روش های تحلیل اثر گزار می باشند.

نقطه ذوب

وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذره برای اولین بار در مورد ذرات Sn, Bi و Pb بررسی شد. با کاهش اندازه ذره دمای ذوب می تواند کاهش یابد. وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذره در چارچوب دو الگو بررسی شده است: یکی از آنها از مفاهیم ترمودینامیک استفاده می کند و دیگری از ارتعاشات اتمی.

دیدگاه ترمودینامیکی: با افزایش دما و تبدیل ماده جامد به مایع، یک لایه مایع بسیار کوچک بر سطح نانوذره ایجاد می شود در حالی که هسته آن جامد باقی می ماند. این گونه ذوب شدن توسط کشش سطحی بوجود می آید که بازتابی از برهم کنش های مایع - جامد و تغییرات انرژی در سامانه می باشد. در مورد نانوذرات طلا با اندازه 2nm برای وابستگی دمای ذوب به اثر اندازه دو الگو در نظر گرفته شده:

الگوی اول: تعادل بین یک ذره جامد، یک ذره مایع با جرم برابر و بخارهای اشباع آنها بود.

الگوی دوم: وجود یک لایه مایع در اطراف یک ذره جامد و تعادل در حضور فاز بخار می باشد.

وابستگی نقطه ذوب نانوذرات فلزی به اندازه ذره آنها توسط لیندمن مطرح شد. بر اساس مفاهیم لیندمن، زمانی یک بلور ذوب می شود که

انحراف استاندارد (ریشه دوم میانگین) (δ) اتمها در بلور از فاصله متوسط بین اتمی (a) بیشتر می شود، یعنی مقدار ثابت $\delta/a \geq$

افزایش دما سبب افزایش دامنه نوسانات می شود. در یک دمای معین، این نوسانات زیاد شده و در نتیجه تحریک شبکه بلوری آغاز و جامد ذوب می شود. اتمهای سطحی که از اتصال ضعیف تری برخوردار می باشند در شرایط واقعی در مقایسه با اتمهای توده ماده در همان دما نوسانات بیشتری دارند. این اثر را می توان بر اساس انحراف استاندارد اتمهای سطحی (δ_s) و اتمهای توده ماده (δ_v) یعنی $\alpha = \delta_s / \delta_v$ توصیف نمود. الگوی توسعه یافته ای که از کاهش دمای نانوذره با کاهش اندازه آن را در نظر می گیرد بصورت زیر است:

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{r}{3h} - 1\right)^{-1}\right]$$

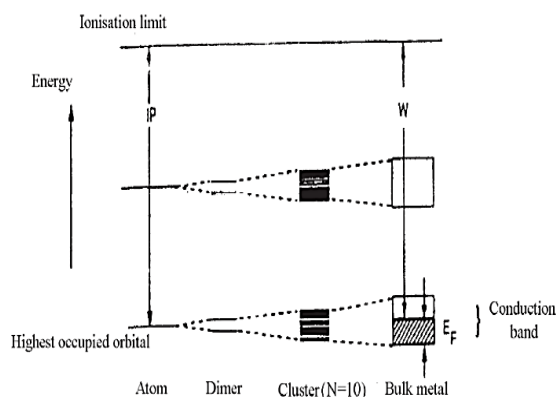
$T_m(r)$ و $T_m(\infty)$ به ترتیب نقطه ذوب نانوبلور و نقطه ذوب یک فلز فشرده و h ارتفاع یک تک لایه اتمی در یک بلور می باشد.

زمانی که نانوبلورها از ترکیب دو فلز متفاوت ایجاد می شوند، ممکن است با کاهش اندازه ذره دمای ذوب افزایش یا کاهش یابد.

در معادله بالا اگر $\alpha < 1$ باشد نقطه ذوب با کاهش اندازه ذره افزایش می یابد. بر اساس تساوی $\alpha = \delta_s / \delta_v$ این حالت زمانی اتفاق می افتد که دامنه نوسانات اتمی روی سطح از نوسانات اتمهای درون ماده بیشتر است. این وضعیت زمانی اتفاق می افتد که اتمهای سطحی بشدت با

مواد ماتریس خود برهم کنش دهند. بنابراین می توان گفت نقطه ذوب نانوذرات آزاد همیشه با کاهش اندازه ذره، کاهش می یابد و در مورد سامانه های ساخته شده از ماتریس های فلزی حاوی نانوذرات با کاهش اندازه ذره، نقطه ذوب می تواند کاهش یا افزایش یابد.

طیف های نوری



وابستگی خواص انرژی نانوذرات فلزی و نیمه رساناها به اندازه ذره مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل زیر ترازهای تک الکترونی مواد فشرده، دیمرها، خوشه ها و اتم ها را به نمایش می گذارد. خطوط بریده، شکافته شدن ترازها را نشان می دهد. با شکل گیری یک دیمر ترازهای انرژی یک اتم به دو بخش شکافته می شوند. با رشد خوشه ها ترازهای انرژی بیشتر و بیشتر شکافته می شوند و در آخر با هم ادغام شده تا یک نوار جذبی شبه پیوسته از یک جامد بدست آید. این نوارها توسط الکترون ها پر شده و رسانایی مشاهده می شود.

در مورد خوشه های بزرگ وابستگی اندازه ای ویژگی های نوری یک اثر اندازه خارجی است و مستقل از اندازه نانوذرات می باشد و برای ذرات کوچک اثر اندازه داخلی غالب است و خواص طیفی به اندازه ذره بستگی دارد. اثر اندازه داخلی می تواند در اثر تغییرات سطحی بوجود آید و منجر به تغییر در عدد کتوردیناسیون شود.

ویژگی های سینتیکی فرایندهای شیمیایی روی سطح نانوذرات

واکنش های سطحی برای رفتار نانوذرات و پایداری آنها اهمیت اساسی دارند. برای واکنش گرهای جذب شده بر روی سطح نانوذرات، یک واکنش شیمیایی را نمی توان به عنوان فرایندی در حجم نامحدود و غلظت ثابت در نظر گرفت زیرا اندازه نانوذره کوچک است. در این سامانه ها سینتیک واکنش های شیمیایی دو مولکولی با سینتیک در حجم محدود سازگاری دارد و با موارد کلاسیک متفاوت است. در سینتیک کلاسیک، نوسان های غلظتی واکنش گر در نظر گرفته نمی شود. نانوذرات دارای تعداد کم مولکول های واکنش دهنده با تغییر نسبتاً زیاد تعداد واکنش گرها توصیف می گردد. این عامل سبب اختلاف میان تغییرات لحظه ای واکنشگرهای روی ذرات دارای اندازه های گوناگون شده و تفاوت واکنش پذیری آنها را که به اندازه ذره وابسته است را به همراه دارد. در نمونه های ماکروسکوپی، قانون سینتیک عمومی با میانگین گیری سینتیکی بر روی تمام نانوذرات بدست می آید. در این فرایندها از تعداد واکنش گرها به جای غلظت استفاده می شود.

برای توصیف سینتیک فرایندهای سطح نانوذرات از روش مونت کارلو استفاده می شود. این روش مسائل ریاضی را با شبیه سازی فرایندها حل می کند. این روش از نظریه احتمال برای حل مسائل استفاده می کند. با توجه به اینکه تعداد گونه های واکنشگر روی سطح هر نانوذره اندک است، محاسبات چندان سخت نیست. همچنین مطالعه تبادل لیگاند نشان داد که فرایندهای تبدیلی به ماهیت لیگاند، اندازه ذرات فلزی پایدار شده و بار آنها بستگی دارد.

جنبه های ترمودینامیکی نانوذرات

در مورد نانوذرات تعداد زیادی اتم به سطح بلور تعلق دارد بطوریکه با کاهش اندازه ذره نسبت آنها افزایش می یابد و سهم اتم های سطحی از انرژی نانوبلور افزایش می یابد. انرژی سطحی مایع همواره از انرژی سطحی بلور آن کمتر است. کاهش اندازه ذره سهم انرژی سطحی را

افزایش می‌دهد، از این رو کاهش نقطه ذوب نانوبلورها اتفاق می‌افتد و تغییر اندازه ذره خواص ترمودینامیکی را تعیین می‌کند. با کاهش اندازه ذره دمای گذار کاهش، غلظت مکان‌های تهی افزایش و حلالیت افزایش می‌یابد. ویژگی‌های ترمودینامیکی وابسته به اندازه ذره به مقدار pH محیط نیز بستگی دارد. برخی لیگاندها مانند تیولات، بازهای لوئیس می‌باشند درحالی‌که سطح نانوبلور با بار مثبت، اسید لوئیس بحساب می‌آید و برهم‌کنش بین آن‌ها کمپلکس لیگاند - نانوبلور را ایجاد می‌کند.

فصل ۸

نانوذرات در علم و فناوری

نانوذرات در سنتز مواد سرامیکی، پودرهای فرآشیده و سیستم‌های یکپارچه و ترکیبی کاربرد قابل ملاحظه‌ای دارند.

کاتالیزگری بر روی نانوذرات

سنتز کاتالیزورهای جدید بر پایه نانوذرات توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است. مثال: در شرایط عادی سوختن متان در هوا در دمای بالای 1300 درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است ولی در صورت استفاده از نانوذرات و سنتز کاتالیزور می‌توان این واکنش را در دمای 400 درجه انجام داد.

نانوذرات پلاتین، رودیم و ایریدیم در واکنش کاتالیزوری هیدروژن دار کردن آلکن‌ها و هیدروکربن‌ها کاربرد دارند. در کاتالیزگری تعیین اندازه ذرات نشانده شده، توزیع اندازه و مساحت سطحی آن‌ها ضروری است. هنگامی که از جذب شیمیایی برای ارزیابی خواص یک کاتالیزور استفاده شود، داشتن توانایی شرکت کاتالیزور در واکنش، احتمال آلوده کردن سطوح و ایجاد برهم‌کنش قوی با حامل ضرورت دارد. در مورد نانوذرات ساخته شده از هسته‌های فلزی احاطه شده با پوسته، فعالیت بالایی مشاهده می‌شود. شرایط بهینه در سنتز این نانوذرات از طریق تغییر شکل هسته‌ها، ساختار و خواص پوسته‌های مولکولی، انباشت نقص‌ها، خواص الکترونی جمعی نانوذرات و ماهیت هسته - پوسته که بر مکان‌های فعال اثر می‌گذارند، بدست می‌آید.

کاتالیزورهای شامل دو فلز و کاتالیزورهای شامل فلزات قرار گرفته بر روی بسترها نیز کاربرد قابل ملاحظه‌ای دارند. بطوریکه طلا از لحاظ شیمیایی غیرفعال است ولی با قرار گرفتن در حفره‌های زئولیت به عنوان کاتالیزور کاربرد دارد.

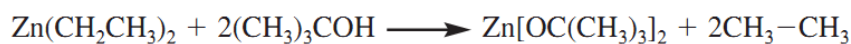
ذرات سولفید مولیبدن به شکل نانوکره‌های تو خالی به عنوان کاتالیزور کاربرد دارند. با اعمال امواج فراصوت بر دوغابی از Mo(CO)_6 , S8 و 1,2,3,5-تترا متیل بنزن در جریانی از گاز آرگون این نانوذرات سنتز شدند. برای حذف سیلیکون از 10% HF استفاده شد. این کره‌های تو خالی با توجه به داشتن سطح زیاد داخلی و خارجی در حذف H_2S از تیوفن نسبت به ذرات کروی عادی MoS_2 فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند.

برای واکنش‌هایی که در سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتد، ترکیبات آغازین در ابتدا جذب شده و سپس مهاجرت کرده واکنش می‌دهند و در انتها واجذب محصولات رخ می‌دهد. کارایی کاتالیزور با هماهنگی تمام مراحل تعیین می‌شود.

یکی از روش‌های سنتز کاتالیزورها رسوب‌گذاری ذرات فلزی روی فیلم‌های نازک اکسیدهای مختلف است. واکنش اکسایش کاتالیزوری CO با استفاده از ذرات تک پاشیده پلاتین رسوب‌گذاری شده روی فیلم MgO بررسی شد. در این واکنش با تشکیل خوشه‌ها سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

واکنش‌های اکسیدی

اکسیدهای فلزات کاربردهای زیادی دارند. واکنش‌پذیری اکسیدهای فلزی در مقایسه با فلزات آن‌ها کمتر است. یکی از روش‌های سنتز اکسیدها روش سل - ژل است.
مثال: سنتز ZnO (اکسیدروی)



این فرایند شامل سه مرحله می‌باشد: سنتز، استخراج و فعالسازی نانوپودر اکسید روی
مرحله آخر از چند مرحله پی در پی عملیات گرمایی تشکیل شده است. در ابتدا پودر به آرامی تا دمای 90 درجه سانتی‌گراد حرارت داده و به مدت 15 دقیقه در این دما قرار می‌گیرد. سپس دما را تا 250 افزایش داده و به مدت 15 دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود و سپس به آرامی تا دمای اتاق سرد می‌شود. با استفاده از این روش نانوذرات اکسید روی با اندازه 3-5nm و مساحت سطحی 120 m²/g سنتز شدند. با توجه به فعالیت بالای نانو اکسیدهای فلزی کاربردهای زیادی دارند. با تبدیل مواد سمی به ترکیبات غیرسمی برای خنثی کردن مواد مضر بکار می‌روند. نانو اکسیدها Ni, Cu, Fe و Co با اندازه 1-5 nm به عنوان مواد الکترودی کاربرد دارند.
استفاده از نانوذرات فلزی در ابزارهای نوری و الکترونی زمانی مفید است که بتوان مشکلات زیر را حل کرد:
مکان‌های صحیح تماس الکتریکی میان نانوذرات مجزا مشخص شود.
برهم‌کنش‌های الکترومغناطیسی بین ذرات در تجمع‌های خودساخته متقارن نانوذرات باید چه ویژگی‌هایی داشته باشد.
درک خواص سطح نانوذره و تأثیر آن بر ویژگی‌های نوری و الکتریکی این ذرات

نیمه رساناها، حسگرها و ابزارهای الکترونیکی

ذرات نیمه رسانا در ساخت نانو کاتالیزورهای ناهمگن، لیزر، ساخت نمایشگرهای مسطح، دیودهای گسیل نور و حسگرها کاربرد دارند.
نانوساختارهای دارای نظم خودبخودی در ساختن موادی کاربرد دارند که بتوان نیمه رساناهایی که بین نوار هدایت و ظرفیت آن‌ها اختلاف کمی وجود دارد را به فضای خالی بین آن‌ها وارد کرد. این مواد در اثر حرارت دادن بصورت منظم رسوب می‌کنند.
از مایسل‌های وارونه برای پایدار کردن نیمه رساناها می‌توان استفاده کرد. در اپتوالکترونیک از ساختارهای ناهمگون دو بعدی نیمه رسانا استفاده می‌شود. از طریق ترکیب کردن نیمه رساناهایی دارای شکاف‌های متفاوتی بین نوار هدایت و ظرفیت می‌توان برخی پارامترها مانند پهنای شکاف انرژی، جرم‌ها، تحرک مؤثر حامل‌های بار و ضریب شکست را کنترل کرد. حامل‌های بار موجود در سطح مشترک نیمه رساناهای مایع در کاتالیزگری نوری، تبدیل انرژی خورشیدی و فوتوالکتروشیمیایی کاربرد دارند. خواص ویژه حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفره‌ها) شامل جذب و ترکیب مجدد آن‌ها می‌باشد.

از نانوذرات به عنوان حسگر نیز می‌توان استفاده کرد. کریستال‌های بدون حفره ترکیبات آلی پلاتین می‌توانند SO₂ را بدون شکست بلور بصورت برگشت‌پذیر جذب و رها کنند. یک بلور در برهم‌کنش با SO₂ در یک لحظه تغییر رنگ داده و نارنجی می‌شود. این تغییر رنگ به علت تبدیل کمپلکس‌های مسطح مربعی پلاتین به کمپلکس‌های هرم با قاعده مربع حاوی SO₂ ایجاد می‌شود. طی این فرایند حجم بلور به 25% افزایش می‌یابد و با از دست دادن SO₂ بلور به حالت اولیه برمی‌گردد.

نسل جدید حسگرهای شیمیایی را می‌توان با کمک نانوسیم‌های غیریکنواخت و وارد نمودن خواص الکترونی و فیزیکی - شیمیایی غیرعادی

نانوذرات فلزی به این سامانه‌ها سنتز کرد. در این سامانه‌ها، هسته‌های فلزی فشرده نانوذرات فلزی بوسیله پوسته‌های بی‌شکل خارجی احاطه می‌شوند بطوریکه انتقال الکترون‌ها تحت تأثیر مولکول‌های جذب شده از طریق نانوذرات واکنش دهنده انجام می‌شود. با استفاده از روش رسوب‌گذاری بخار فیزیکی دمای پایین، می‌توان نانو ساختارهای سرب حساس به گاز را سنتز کرد. مزیت این روش، کنترل دقیق پارامترهای رسوب‌گذاری (از جمله سرعت رسوب‌گذاری، سرعت تبخیر، دمای زیر لایه، دستیابی به تراکم‌هایی با ساختار مطلوب) و نیز تغییر شیمیایی سطح را نام برد. یک رویکرد برای افزایش مساحت سطحی یک نیمه رسانا، تهیه مواد حفره دار است. به عنوان مثال پودرهای متخلخل TiO_2 و SnO_2 در مقایسه با مواد پودری فلز - اکسید مربوطه با مساحت سطح ویژه عملکرد بهتری دارند. این پودرها بوسیله خودآرایی یک سورفاکتانت برهم‌کنش داده شده با اسید فسفریک و پودرهای معمولی اکسید قلع دارای پوشش SnO_2 متخلخل تهیه شدند.

نانولوله‌های کربنی (CNTs) کاربرد فراوانی دارند: به عنوان کاتد حسگرهای گازی مبتنی بر یونش است.

برای آشکارسازی گازها، در صورت استفاده از آن‌ها می‌توان غلظت‌های اندک گازهای NO_2 و NH_3 را تشخیص داد.

ساخت حسگرهایی با استفاده از نانوذرات می‌تواند برای حل بسیاری از مشکلات مفید باشد ولی در این بین یک سری مشکلات وجود دارد:

* کنترل اندازه، ساختار و پایداری ذرات به وسیله کنترل شرایط سنتز بویژه برای سنتز در دمای پایین

* درک سینتیک و ترمودینامیک فرایندهای خودسامانی که بر روی سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد و گسترش بازه دمایی کار

* تعیین تأثیر شکل نانوذرات بر روی خواص مقاومت شیمیایی آن‌ها

فتوشیمی و نانوفیزیک

نانوفوتونیک زمینه نوظهوری است که ویژگی‌های نوری نمونه‌های دارای اندازه بسیار کوچکتر از طول موج را مطالعه می‌کند. یکی از روش‌های تولید ارزان انرژی استفاده از سلول‌های خورشیدی است. سلول‌های خورشیدی را می‌توان از خودسامانی پورفیرین‌های مختلف به عنوان دهنده و فولرین‌های C_{60} و C_{70} به عنوان پذیرنده و از طریق خوشه‌سازی با نانوذرات طلا بر روی فیلم‌های دی‌اکسید قلع نانو ساختاری بدست آورد.

کاربردهای نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی به دو صورت ذرات درشت و ریز بکار می‌روند. نانولوله‌های درشت به عنوان پرکننده در کامپوزیت، منابع جریان، جذب کننده‌ها و ذخیره کننده‌های گازی بکار می‌روند. نانوذرات ریز در ساخت ابزارهای الکترونی، گسیل کننده‌های میدان الکترونی، روبشگرهای بسیار پایدار و حسگرها کاربرد دارند. با توجه به اینکه نانولوله‌های کربنی نسبت به جذب مولکول‌های خارجی حساس می‌باشند و پس از جذب خواص الکتریکی آن‌ها تغییر می‌کند، این اثر می‌تواند در تولید حسگرهای بسیار حساس بکار گرفته شود.

نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن نسبت طول به قطر بالا، شعاع انحنای کم در نوک، رسانش گرمایی و پایداری شیمیایی زیاد می‌توانند برای گسیل الکترون‌ها بکار روند. نانولوله‌های کربنی چون دارای ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند برای جذب هیدروژن با هیدریدهای فلزی رقابت می‌کنند. هیدروژن نسبت به سوخت‌های هیدروکربنی مزیت‌های فراوانی دارد زیرا با سوختن آن تنها بخار آب تولید می‌شود که آلودگی زیست محیطی ایجاد نمی‌کند. همچنین نانولوله‌های کربنی نازک، انعطاف‌پذیر و آبگریز در روبشگرهای میکروسکوپی کاربرد دارند و می‌توانند امکان مطالعه نمونه‌های زیستی و حفره‌های باریک را فراهم آورند. نانولوله‌های تک دیواره در الکتروشیمیایی کاربرد دارند. نانولوله‌های کربنی با توجه به داشتن فضای توخالی داخل لوله‌ها به عنوان واکنشگاه شیمیایی کاربرد دارند.

در شرایط هیدروترمال، با بمباران مخلوطی از آهن و گرافیت توسط اتم‌های هیدروژن می‌توان نانولوله‌های کربنی را سنتز کرد.

نانوشیمی در زیست‌شناسی و پزشکی

نانوذراتی که دارای پوشش‌های پایدارکننده آب‌گریز می‌باشند، برای استفاده در پزشکی باید به محیط آبی منتقل شوند. آسانترین روش مبادله لیگاند با انواع آبدوست‌ها می‌باشد. معمولاً از تبادل لیگاند برای پایدارسازی نانوذرات در آب استفاده می‌شود. مزیت بیشتر این روش استفاده از مولکول‌های پایدارکننده‌ای حاوی چندین گروه است که می‌توانند با یک نانوذره واکنش دهند. برای پایدارسازی بیشتر نانوذرات از مولکول‌های آمفیفیلی استفاده کرد. بخش آب‌گریز این مولکول‌ها با پوسته پایدارکننده اطراف نانوذره هماهنگ است و قسمت آبدوست آن به سمت محلول متمایل شده و بدین ترتیب انحلال در آب تسهیل می‌شود. مزیت این روش عدم مبادله لیگاند است و از آن برای هر ذره‌ای می‌توان استفاده کرد. معایب روش، افزایش حجم ذره به علت حضور چندین لایه پایدارکننده می‌باشد.

برای اتصال مولکول‌های زیستی به نانوذرات چندین روش وجود دارد. ساده‌ترین روش شامل جذب سطحی زیست مولکول‌ها بر سطح نانوذرات یا پوسته پایدارکننده آن‌هاست. همچنین با استفاده از تشبیت داروها بر سطح نانوذرات مغناطیسی مانند Fe_2O_3 و Fe_3O_4 می‌توان سلول‌های آسیب دیده را درمان کرد.

نتیجه‌گیری

در نانوشیمی برای درک وابستگی خواص شیمیایی و واکنش‌پذیری به اندازه ذرات واکنش‌دهنده، بهره‌گیری از روش‌هایی ضروری است که بتوان با آن‌ها اندازه ذرات و دینامیک خواص آن‌ها را در جریان واکنش دنبال کرد. با استفاده از اتم‌ها، خوشه‌ها و نانوذرات عناصر جدول تناوبی می‌توان واکنش‌های غیرمعمول را انجام داد. بنابراین بررسی اثرات اندازه ذره بر فعالیت شیمیایی ضروری است. تعداد اتم‌های یک ذره بر فعالیت شیمیایی مؤثر است.

با استفاده از فرایندهای گازی می‌توان واکنش‌های ذرات بدون لیگاند را مطالعه نمود. خوشه‌های بدون لیگاند در سنتز ذرات تک پاشیده و مطالعه ذرات و خواص آن‌ها در حین تشکیل آرایش‌ها کاربرد دارند.

روش‌های سنتز نانوذرات به دو روش "خشک" و "مرطوب" تقسیم می‌شود. هر دو روش می‌توانند برای سنتز نانومواد مرکب که برای مخلوط کردن ترکیبات آلی و معدنی، تهیه نانوسامانه‌های هسته - لایه متقارن و نامتقارن و ساختارها و ذرات یک و دو بعدی چندجزئی کاربرد دارند. اثر اندازه بر خواص نانوذرات مؤثر است و از طریق تنظیم تعداد اتم‌های ذره، تغییر هسته فلزی و پوسته‌های پایدارکننده می‌توان خواص نانوذرات را کنترل کرد.

برای واکنش‌های فاز مایع حاوی ذرات یک نانومتری نوشتن معادلات استوکیومتری دشوار است چون امکان ایجاد تعادل بین مصرف واکنش‌دهنده‌ها و تولید محصولات به سختی امکان‌پذیر است. در نانوشیمی واکنش‌های جامد - گاز عمومیت بیشتری دارند، این واکنش‌ها فرایندهای کاتالیزوری یا حسگری می‌باشند که با مشارکت فاز جامد روی سطح ذرات بلوری یک نمونه متخلخل رخ می‌دهند.

واکنش‌های موجود در تراکم‌های دمای پایین در فاز جامد انجام می‌شوند و به اندازه ذره، ضخامت فیلم هم‌تراکمی، پایداری ذرات فلزی واکنش داده با سطح بستگی دارد. با استفاده از واکنش‌های دمای پایین می‌توان فیلم‌های فشرده حاوی ذرات و اکسید آن‌ها را سنتز کرد.

در مواد تشکیل شده از ذرات کوچک که در شرایط غیرتعادلی بدست می‌آیند، وقوع فرایندهای آسایش، تبلور مجدد و همگن کردن سبب ایجاد تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌شود.

شکل نانوذرات فلزی بر روی فعالیت آن‌ها مؤثر است، بطوریکه ذراتی با شکل متفاوت دارای فعالیت متفاوتی می‌باشند.